

PCT

WELTOORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM

Internationales Büro

INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation :		A2	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 97/00600
Nicht klassifiziert			(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 9. Januar 1997 (09.01.97)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP96/03756		(81) Bestimmungsstaaten: CA, JP, KR, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).	
(22) Internationales Anmeldedatum: 26. August 1996 (26.08.96)		Veröffentlicht <i>Vor Ablauf der nach Artikel 21 Absatz 2(a) zugelassenen Frist auf Antrag des Anmelders.</i> <i>Ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu veröffentlichen nach Erhalt des Berichts.</i> <i>Ohne Klassifikation; Bezeichnung und Zusammenfassung von der Internationalen Recherchenbehörde nicht überprüft.</i>	
(30) Prioritätsdaten: 195 32 408.0 1. September 1995 (01.09.95) DE			
(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-67056 Ludwigshafen (DE).			
(72) Erfinder; und			
(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): MEYER, Frank [DE/DE]; Karlstrasse 13, D-67063 Ludwigshafen (DE). SIEMENSMEYER, Karl [DE/DE]; Erich-Heckel-Strasse 1, D-67227 Frankenthal (DE). ETZBACH, Karl-Heinz [DE/DE]; Jean-Ganss-Strasse 46, D-67227 Frankenthal (DE). SCHUHMACHER, Peter [DE/DE]; Waldparkdamm 6, D-68163 Mannheim (DE).			
(74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGESELLSCHAFT; D-67056 Ludwigshafen (DE).			

(54) Title: POLYMERIZABLE LIQUID-CRYSTALLINE COMPOUNDS

(54) Bezeichnung: POLYMERISIERBARE FLÜSSIGKRISTALLINE VERBINDUNGEN

(57) Abstract

The invention concerns polymerizable liquid-crystalline compounds of the general formula (I) $Z^1-Y^1-A^1-Y^3-M-Y^4-A^2-Y^2-Z^2$ in which the variables have the following meanings: Z^1, Z^2 are radicals with reactive groups which can bring about polymerization; $Y^1 - Y^4$ are a chemical single bond, oxygen, sulphur, -O-CO-, -CO-O-, -O-CO-O-, -CO-NR-, -NR-CO-, -O-CO-NR-, -NR-CO-O- or -NR-CO-NR-, at least one of the groups Y^3 and Y^4 meaning -O-CO-O-, -O-CO-NR-, -NR-CO-O- or -NR-CO-NR-; A^1, A^2 are C_2-C_{30} spacers in which the carbon chain can be interrupted by oxygen in the ether function, sulphur in the thioetherfunction or by non-adjacent imino or C_1-C_4 alkylimino groups; M is a mesogenic group; and R is C_1-C_4 alkyl. The compounds and compositions containing them are distinguished by advantageous liquid-crystalline phase temperature ranges and can be used in optical display units and cholesteric liquid-crystalline colouring agents.

(57) Zusammenfassung

Polymerisierbare flüssigkristalline Verbindungen der allgemeinen Formel (I): $Z^1-Y^1-A^1-Y^3-M-Y^4-A^2-Y^2-Z^2$, in der die Variablen folgende Bedeutung haben: Z^1, Z^2 Reste mit reaktiven Gruppen, über die eine Polymerisation herbeigeführt werden kann, $Y^1 - Y^4$ chemische Einfachbindung, Sauerstoff, Schwefel, -O-CO-, -CO-O-, -O-CO-O-, -CO-NR-, -NR-CO-, -O-CO-NR-, -NR-CO-O- oder -NR-CO-NR-, wobei mindestens eine der Gruppen Y^3 und Y^4 -O-CO-O-, -O-CO-NR-, -NR-CO-O- oder -NR-CO-NR- bedeutet. A^1, A^2 Spacer mit 2 bis 30 C-Atomen, in welchen die Kohlenstoffkette durch Sauerstoff in Etherfunktion, Schwefel in Thioetherfunktion oder durch nichtbenachbarte Imino- oder C_1-C_4 -Alkyliminogruppen unterbrochen sein kann, M eine mesogene Gruppe, R C_1-C_4 -Alkyl. Die Verbindungen und Zusammensetzungen, welche diese enthalten, zeichnen sich durch günstige flüssigkristalline Phasentemperaturbereiche aus und können in optischen Anzeigegeräten und in cholesterisch flüssigkristallinen Farbmitteln verwendet werden.

FOR THE PURPOSES OF INFORMATION ONLY

Codes used to identify States party to the PCT on the front pages of pamphlets publishing international applications under the PCT.

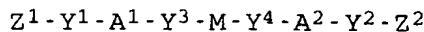
AM	Armenia	GB	United Kingdom	MW	Malawi
AT	Austria	GE	Georgia	MX	Mexico
AU	Australia	GN	Guinea	NE	Niger
BB	Barbados	GR	Greece	NL	Netherlands
BE	Belgium	HU	Hungary	NO	Norway
BF	Burkina Faso	IE	Ireland	NZ	New Zealand
BG	Bulgaria	IT	Italy	PL	Poland
BJ	Benin	JP	Japan	PT	Portugal
BR	Brazil	KE	Kenya	RO	Romania
BY	Belarus	KG	Kyrgyzstan	RU	Russian Federation
CA	Canada	KP	Democratic People's Republic of Korea	SD	Sudan
CF	Central African Republic	KR	Republic of Korea	SE	Sweden
CG	Congo	KZ	Kazakhstan	SG	Singapore
CH	Switzerland	LI	Liechtenstein	SI	Slovenia
CI	Côte d'Ivoire	LK	Sri Lanka	SK	Slovakia
CM	Cameroon	LR	Liberia	SN	Senegal
CN	China	LT	Lithuania	SZ	Swaziland
CS	Czechoslovakia	LU	Luxembourg	TD	Chad
CZ	Czech Republic	LV	Latvia	TG	Togo
DE	Germany	MC	Monaco	TJ	Tajikistan
DK	Denmark	MD	Republic of Moldova	TT	Trinidad and Tobago
EE	Estonia	MG	Madagascar	UA	Ukraine
ES	Spain	ML	Mali	UG	Uganda
FI	Finland	MN	Mongolia	US	United States of America
FR	France	MR	Mauritania	UZ	Uzbekistan
GA	Gabon			VN	Viet Nam

Polymerisierbare flüssigkristalline Verbindungen

Beschreibung

5

Die vorliegende Erfindung betrifft neue polymerisierbare flüssigkristalline Verbindungen der allgemeinen Formel I



I

10

in der die Variablen folgende Bedeutung haben:

Z^1, Z^2 Reste mit reaktiven Gruppen, über die eine Polymerisation herbeigeführt werden kann,

15

$Y^1 - Y^4$ chemische Einfachbindung, Sauerstoff, Schwefel, $-O-CO-$, $-CO-O-$, $O-CO-O-$, $-CO-NR-$, $-NR-CO-$, $-O-CO-NR-$, $-NR-CO-O-$ oder $-NR-CO-NR$, wobei mindestens eine der Gruppen Y^3 und Y^4 $-O-CO-O-$, $-O-CO-NR-$, $-NR-CO-O-$ oder $-NR-CO-NR-$ bedeutet.

20

A^1, A^2 Spacer mit 2 bis 30 C-Atomen, in welchen die Kohlenstoffkette durch Sauerstoff in Etherfunktion, Schwefel in Thioetherfunktion oder durch nichtbenachbarte Imino- oder C_1-C_4 -Alkyliminogruppen unterbrochen sein kann,

25

M eine mesogene Gruppe,

R C_1-C_4 -Alkyl.

30

Weiterhin betrifft die Erfindung Flüssigkristallzusammensetzungen, welche diese Verbindungen und ggf. eine oder mehrere chirale Verbindungen enthalten, Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen flüssigkristallinen Verbindungen, Verfahren

35

zur Beschichtung von Substraten mit den erfindungsgemäßen Verbindungen oder Flüssigkristallzusammensetzungen sowie die Verwendung der Verbindungen oder Flüssigkristallzusammensetzungen für die Herstellung optischer Anzeigegeräte, als cholesterisch flüssigkristalline Farbmittel sowie Pigmente, erhältlich durch

40

Polymerisation der Flüssigkristallzusammensetzungen und anschließendes Zerkleinern.

Zahlreiche Verbindungen gehen beim Erwärmen vom kristallinen Zustand mit definierter Nah- und Fernordnung der Moleküle nicht direkt in den flüssigen, ungeordneten Zustand über, sondern durchlaufen dabei eine flüssigkristalline Phase, in welcher die Moleküle zwar beweglich sind, die Molekülachsen jedoch eine

geordnete Struktur ausbilden. Gestreckte Moleküle bilden oft nematische flüssigkristalline Phasen, die durch eine Orientierungsfernordnung durch Parallelalagerung der Moleküllängsachsen gekennzeichnet sind. Enthält eine derartige nematische Phase 5 chirale Verbindungen, entsteht eine sogenannte cholesterische Phase, welche durch eine helixartige Überstruktur der Moleküllängsachsen gekennzeichnet ist. Die chirale Verbindung kann dabei die flüssigkristalline Verbindung selbst sein, oder sie kann als chiraler Dotierstoff einer nematischen flüssigkristallinen Phase 10 zugesetzt sein.

Flüssigkristalline Materialien weisen bemerkenswerte optische Eigenschaften auf, die auf ihrem anisotropen Ordnungszustand beruhen. Der flüssigkristalline Ordnungszustand tritt jedoch 15 nur in einem begrenzten Temperaturbereich auf. Oft liegt der Temperaturbereich, in dem flüssigkristalline Phasen auftreten, weit oberhalb der gewünschten Anwendungstemperatur oder er erstreckt sich nur über ein kleines Temperaturintervall.

20 Es gibt verschiedene Möglichkeiten, die für die Materialeigenschaften erwünschten Ordnungsstrukturen auch im festen Zustand zu erhalten und zu fixieren. Neben glasartigem Erstarren beim Abkühlen aus dem flüssigkristallinen Zustand besteht die Möglichkeit des Einpolymerisierens in polymere Netzwerke oder, für den 25 Fall, daß die flüssigkristallinen Verbindungen polymerisierbare Gruppen enthalten, der Polymerisation der flüssigkristallinen Verbindungen selbst.

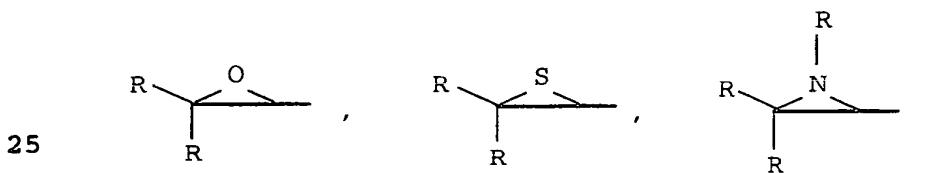
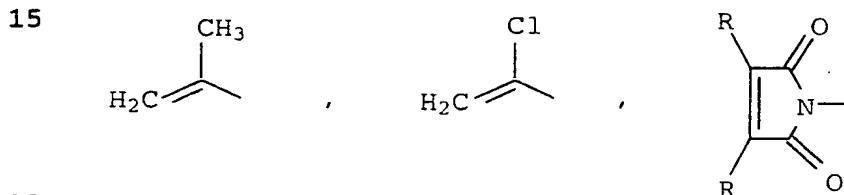
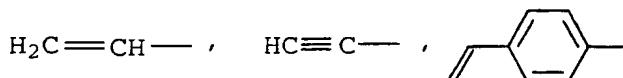
Polymerisierbare flüssigkristalline Verbindungen sind beispiels- 30 weise in der EP-A 261 712 und den Schriften WO 93/05436, WO 95/24453, WO 95/24454 und WO 95/24455 beschrieben. Diese Verbindungen weisen in polymerer Form meist die erforderlichen mechanischen Stabilitäten auf, lassen jedoch hinsichtlich der Temperaturhöhe ihrer flüssigkristallinen Phasen sowie der Temperaturbreite dieser Phasen teilweise zu wünschen übrig. 35

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es daher, polymerisierbare flüssigkristalline Verbindungen oder Flüssigkristallzusammensetzungen bereitzustellen, welche niedrige flüssigkristalline 40 Phasentemperaturen, breite flüssigkristalline Phasenbereiche sowie, im polymeren Zustand, eine gute mechanische Festigkeit und Fixierung des flüssigkristallinen Ordnungszustandes aufweisen.

Demgemäß wurden die eingangs beschriebenen polymerisierbaren flüssigkristallinen Verbindungen und diese enthaltende Flüssigkristallzusammensetzungen gefunden.

5 Unter Polymerisation werden hierbei alle Aufbaureaktionen von Polymeren verstanden, also Additionspolymerisationen als Kettenreaktionen, Additionspolymerisationen als Stufenreaktionen sowie Kondensationspolymerisationen.

10 Bevorzugte Reste Z^1 und Z^2 sind



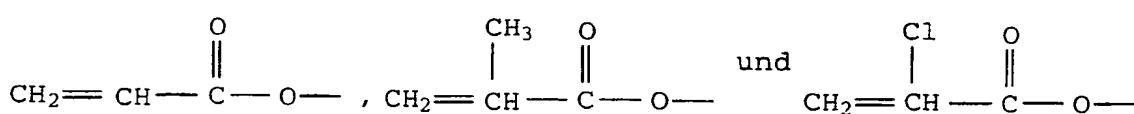
wobei die Reste R für $\text{C}_1\text{-C}_4$ -Alkyl stehen und gleich oder verschieden sein können.

35 Von den reaktiven polymerisierbaren Gruppen können die Cyanate spontan zu Cyanuraten trimerisieren und sind daher bevorzugt zu nennen. Verbindungen mit Epoxid-, Thiiran-, Aziridin-, Isocyanat- und Isothiocyanatgruppen benötigen zur Polymerisation weitere Verbindungen mit komplementären reaktiven Gruppen. So können beispielsweise Isocyanate mit Alkoholen zu Urethanen und mit Aminen zu Harnstoffderivaten polymerisieren. Analoges gilt für Thiirane und Aziridine. Die komplementären reaktiven Gruppen können dabei 40 entweder in einer zweiten erfindungsgemäßen Verbindung vorhanden sein, die mit der ersten gemischt wird, oder sie können durch Hilfsverbindungen, die zwei oder mehr dieser komplementären Gruppen enthalten, in das Polymerisationsgemisch eingebracht werden. Enthalten diese Verbindungen jeweils zwei dieser reaktiven Gruppen, so entstehen lineare Polymere mit überwiegend thermoplastischem Charakter. Enthalten die Verbindungen mehr 45 als zwei reaktive Gruppen, so entstehen vernetzte Polymere, die

mechanisch besonders stabil sind. Die Maleinimidogruppe eignet sich besonders zur radikalischen Copolymerisation mit olefinischen Verbindungen wie Styrol.

5 Bevorzugte polymerisierbare Gruppen Z¹ und Z² sind diejenigen, die der radikalischen Polymerisation zugänglich sind, also besonders die olefinisch ungesättigten Gruppen, und unter diesen haben in Kombination mit Y¹ bzw. Y² die Gruppen

10



besondere Bedeutung.

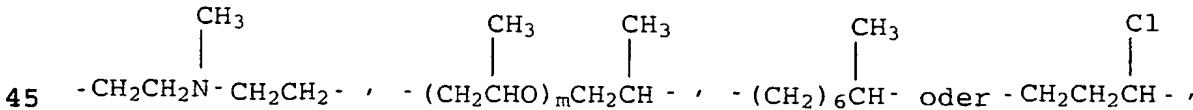
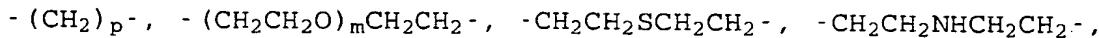
15

Die in den erfindungsgemäßen Verbindungen enthaltenen Molekülteile Z¹, Z², A¹, A², M und X sind über Brückenglieder Y¹ - Y⁴ wie -O-, -S-, -CO-O-, -O-CO-, -O-CO-O-, -CO-NR-, -NR-CO-, -O-CO-NR-, -NR-CO-O-, -NR-CO-NR- oder auch über eine direkte 20 Bindung miteinander verknüpft, wobei mindestens eine Verknüpfung des Spacers A¹ bzw. A² mit der mesogenen Gruppe durch eine Carbonatgruppe (-OCOO-), eine Carbamatgruppe (-O-CO-NR- oder -NR-CO-O-) oder eine Harnstoffgruppe (-NR-CO-NR-) erfolgt. Chirale polymerisierbare Verbindungen mit einer dieser Gruppen 25 haben die vorteilhafte Eigenschaft besonders niedriger Phasenumwandlungstemperaturen und breiter Phasenbereiche und sind somit für Anwendungen bei Raumtemperatur besonders geeignet. Dies trifft besonders für die Carbonatgruppe zu.

30 Als Spacer A¹ und A² kommen alle für diesen Zweck bekannten Gruppen in Betracht. Die Spacer enthalten in der Regel 2 bis 30, vorzugsweise 3 bis 12 C-Atome und bestehen aus vorwiegend linearen aliphatischen Gruppen. Sie können in der Kette z.B. durch nicht benachbarte Sauerstoff- oder Schwefelatome oder 35 Imino- oder Alkyliminogruppen wie Methyliminogruppen unterbrochen sein. Als Substituenten für die Spacerkette kommen dabei noch Fluor, Chlor, Brom, Cyan, Methyl und Ethyl in Betracht.

Repräsentative Spacer sind beispielsweise:

40



wobei

m für 1 bis 3 und p für 1 bis 12 steht.

Als Reste M können alle bekannten mesogenen Gruppen dienen.

5 Insbesondere kommen Gruppen der Formel Ia



in Betracht, in der die Variablen folgende Bedeutung haben:

10

T zweiseitige gesättigte oder ungesättigte iso- oder heterocyclische Reste,

15 Y^5 Brückenglieder gemäß der Definition für Y^1 - Y^4 ; -CH₂-O-;

15

-O-CH₂-; -CH=N-, -N=CH- oder -N=N-,

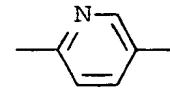
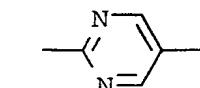
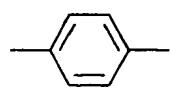
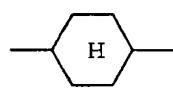
r 0, 1, 2 oder 3,

wobei die Reste T und Y^5 im Falle r > 0 gleich oder verschieden
20 sein können.

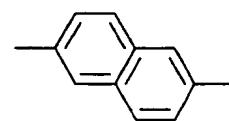
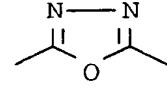
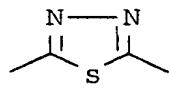
Vorzugsweise ist r gleich 1 oder 2.

Die Reste T können auch durch Fluor, Chlor, Brom, Cyan, Hydroxy
25 oder Nitro substituierte Ringsysteme sein. Bevorzugte Reste T
sind:

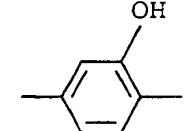
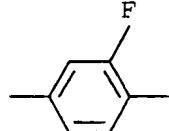
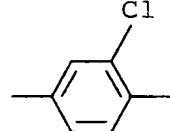
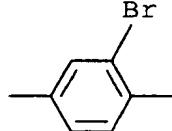
30



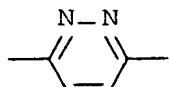
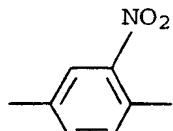
35



40



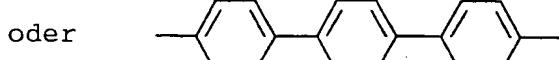
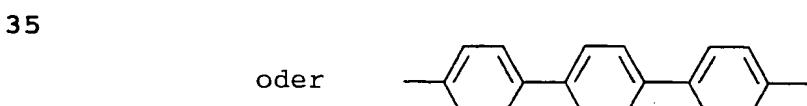
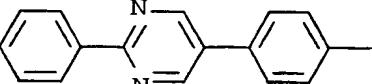
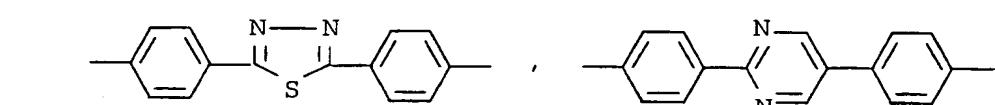
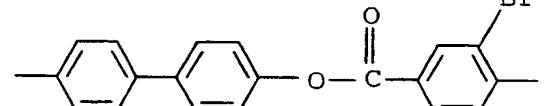
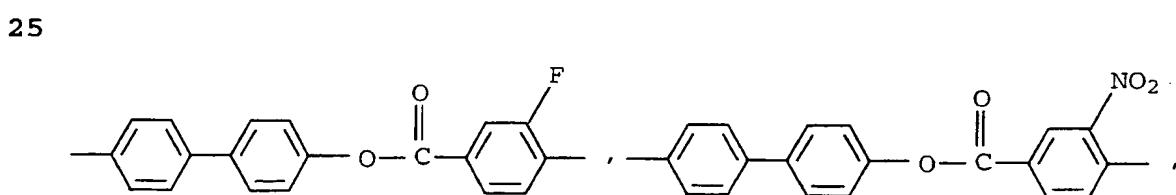
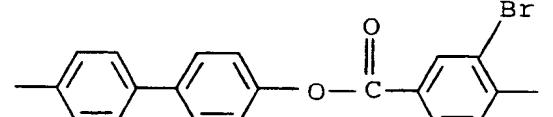
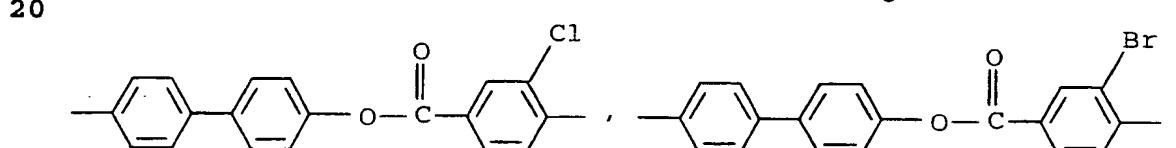
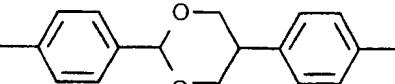
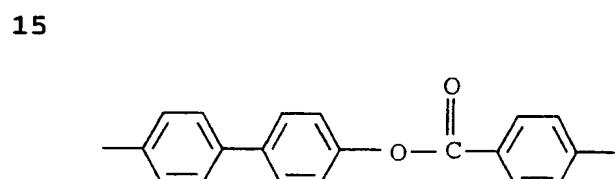
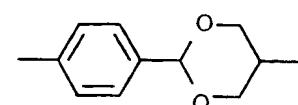
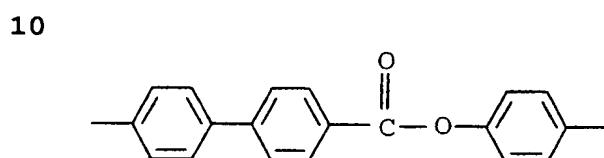
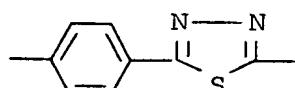
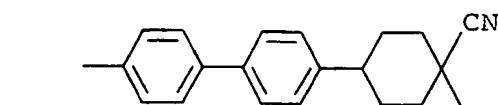
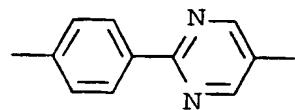
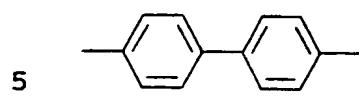
45



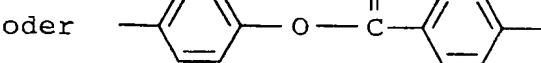
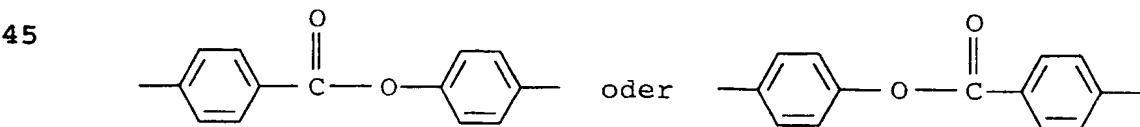
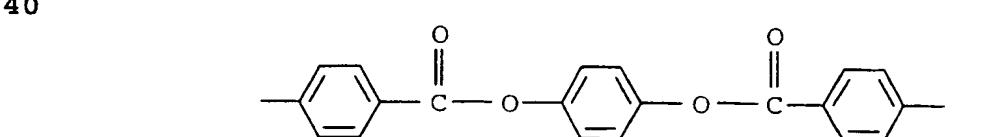
und



Bevorzugt als mesogene Gruppen M sind z.B.:



Besonders bevorzugt sind mesogene Gruppen M der folgenden Formeln

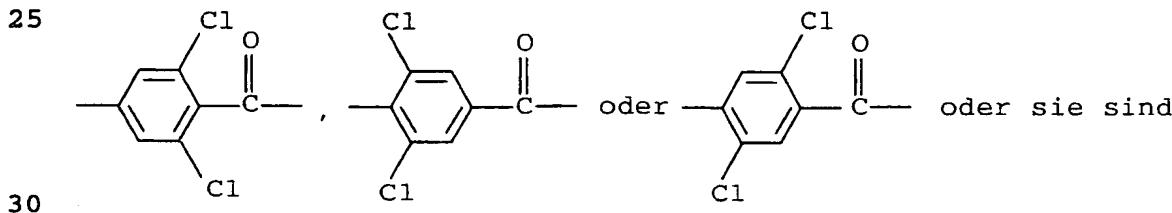
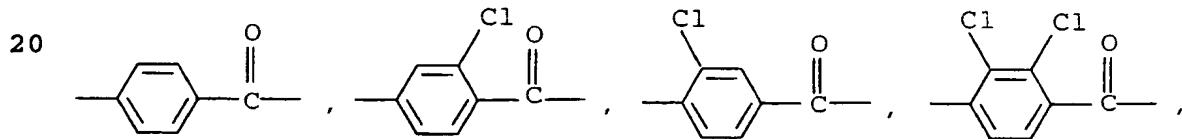


wobei jeder Ring bis zu drei gleiche oder verschiedene Substituenten aus der folgenden Gruppe tragen kann:

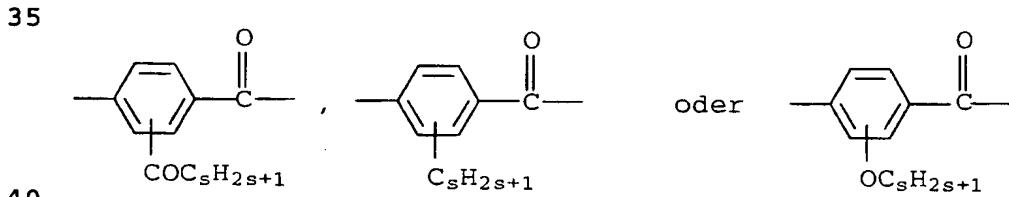
C₁-C₂₀-Alkyl, C₁-C₂₀-Alkoxy, C₁-C₂₀-Alkoxycarbonyl, C₁-C₂₀-Mono-
5 alkylaminocarbonyl, C₁-C₂₀-Alkylcarbonyl, C₁-C₂₀-Alkylcarbonyloxy,
C₁-C₂₀-Alkylcarbonylamino, Formyl, Halogen, Cyan, Hydroxy oder
Nitro.

Bevorzugte Substituenten für die aromatischen Ringe sind neben
10 Fluor, Chlor, Brom, Cyan, Formyl und Hydroxy vor allem kurz-
kettige aliphatische Reste wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, Iso-
propyl, n-Butyl, Isobutyl, tert.-Butyl sowie Alkoxy-, Alkoxy-
carbonyl-, Alkylcarbonyl-, Alkylcarbonyloxy-, Alkylcarbonyl-
amino- und Monoalkylaminocarbonylreste, die diese Alkylgruppen
15 enthalten.

Die äußeren Benzolringe der besonders bevorzugten Gruppen M haben
vorzugsweise folgende Substitutionsmuster:

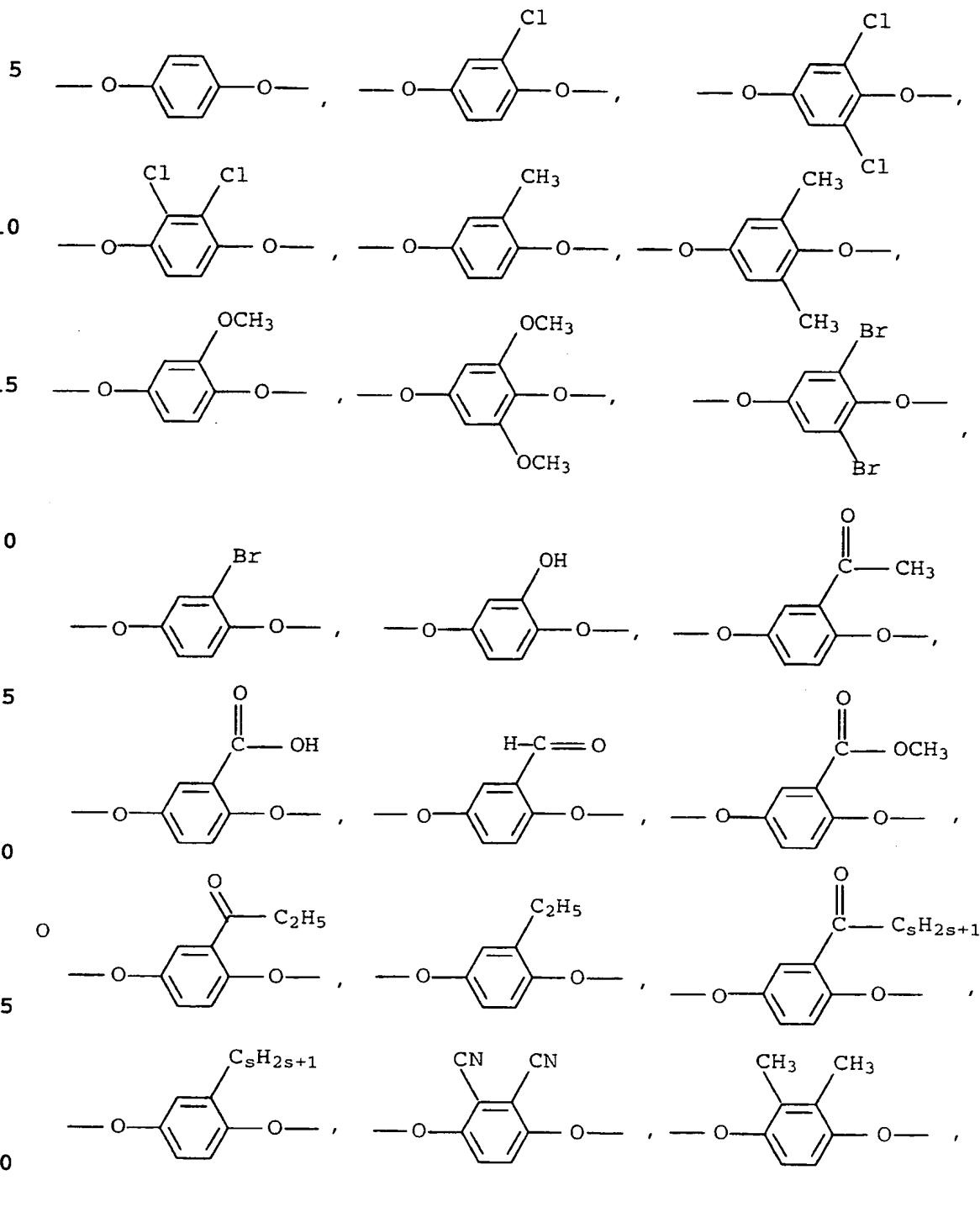


analog mit F, Br, CH₃, OCH₃, CHO, COCH₃, OCOCH₃ oder CN anstelle
von Cl substituiert, wobei die Substituenten auch gemischt vor-
liegen können. Ferner sind die Strukturen

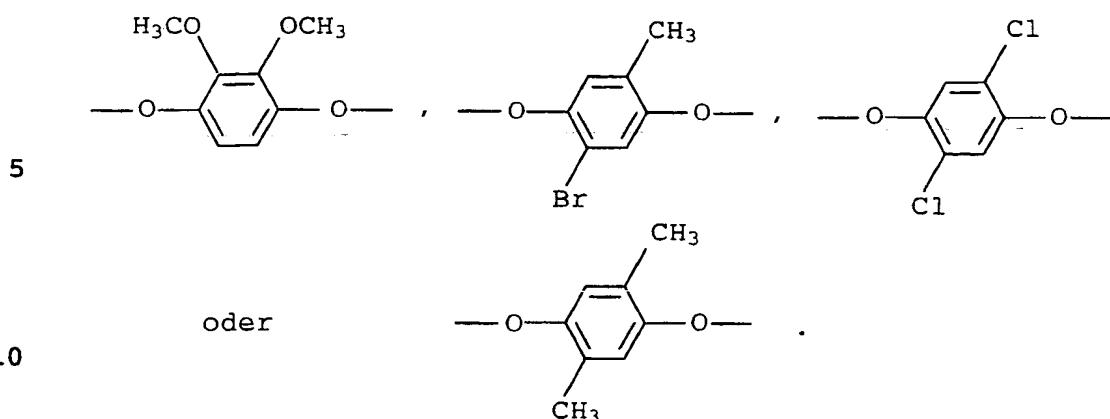


40 zu nennen, bei denen s 2 bis 20, vorzugsweise 8 bis 15, bedeutet.

Die bevorzugten Substitutionsmuster des mittleren Benzolrings der besonders bevorzugten Gruppen M sind



9



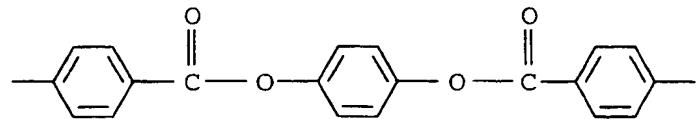
Bevorzugte erfindungsgemäße Verbindungen I sind auch solche, in denen die Restepaare Z¹ und Z², Y¹ und Y², Y³ und Y⁴ sowie A¹ und 15 A² jeweils gleich sind.

Für technische Anwendungen, beispielsweise im Druckbereich, ist oft die Einstellung einer gewünschten Viskosität von Bedeutung.

20 Von den erfindungsgemäßen Verbindungen I können daher u.a. zu diesem Zweck auch Mischungen hergestellt werden. Solche Mischungen besitzen meist eine gegenüber den reinen Mischungskomponenten reduzierte Viskosität und haben in der Regel niedrigere flüssigkristalline Phasentemperaturen, so daß sie 25 teilweise für Anwendungen bei Raumtemperatur geeignet sind.

In den Mischungen der erfindungsgemäßen Verbindungen können nicht nur z.B. "dreikernige", gegebenenfalls an den Ringen substituierte, mesogene Gruppen M der Formel

30



35 hierbei bedeuten in Formel Ia



40

T drei gleiche Reste

T: A benzene ring connected to a central oxygen atom of a chain. A vertical line connects the ring to the chain.

(für den unsubstituierten Fall),

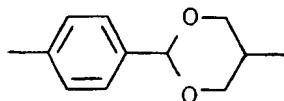
r gleich 2,

45

10

als Molekülfragmente auftreten, sondern z.B. auch "Zweikernringe" Gruppen M der Formeln

5



worin in Formel Ia zu setzen ist für

Y⁵ eine chemische Einfachbindung,

10

T unterschiedliche Reste (ungesättigt isocyclisch)
und (gesättigt heterocyclisch),

15

r gleich 1,

20 oder , worin in Formel Ia bedeuten

Y⁵ eine chemische Einfachbindung,

25

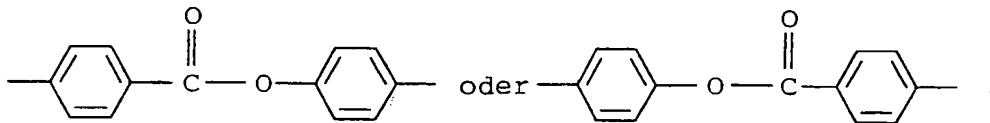
T unterschiedliche Reste (ungesättigt isocyclisch)
und (ungesättigt heterocyclisch),

30

r gleich 1.

Besonders bevorzugte "zweikernige" mesogene Gruppen M sind dabei die Fragmente

35



40 welche zusätzlich noch an den aromatischen Ringen, wie vorstehend beschrieben, substituiert sein können.

Weiter werden Flüssigkristallzusammensetzungen erfindungsgemäß beansprucht, welche neben Verbindungen I eine oder mehrere

45 Verbindungen der allgemeinen Formel II

Z³ - Y⁶ - A³ - Y⁷ - M - Y⁸ - p¹

II,

in der die Variablen folgende Bedeutung haben:

z³ Reste mit reaktiven Gruppen, über die eine Polymerisation herbeigeführt werden kann,

5

y⁶ - y⁸ chemische Einfachbindung, Sauerstoff, Schwefel, -O-CO-, -CO-O-, -O-CO-O-, -CO-NR-, -NR-CO-, -O-CO-NR-, -NR-CO-O- oder -NR-CO-NR-, wobei mindestens eine der Gruppen y⁷ und y⁸ -O-CO-O-, -O-CO-NR-, -NR-CO-O oder -NR-CO-NR-

10

bedeutet,

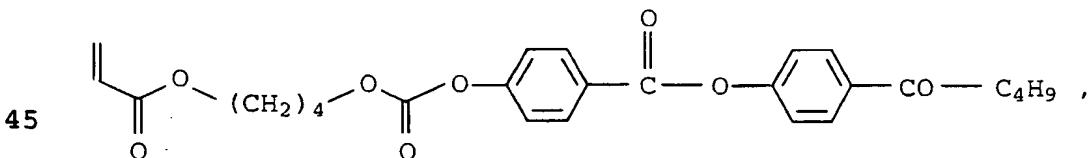
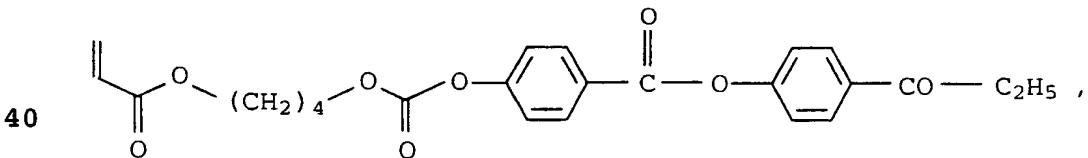
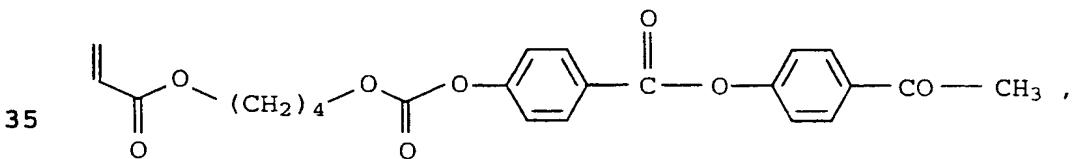
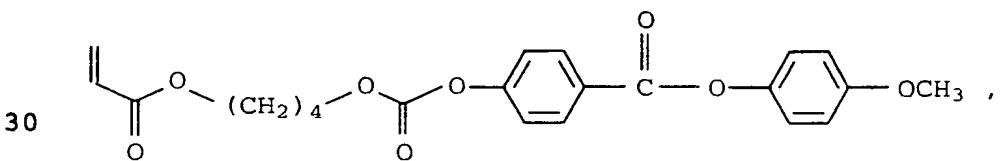
A³ Spacer mit 2 bis 30 C-Atomen, in welchen die Kohlenstoffkette durch Sauerstoff in Etherfunktion, Schwefel in Thioetherfunktion oder durch nichtbenachbarte Imino- oder C₁-C₄-Alkyliminogruppen unterbrochen sein kann,

15

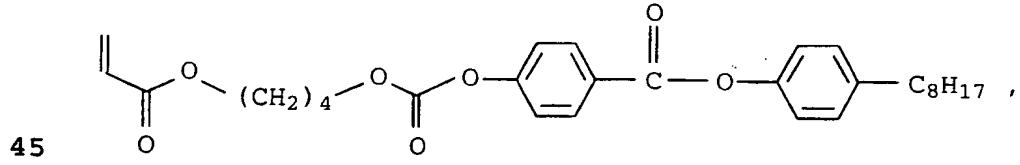
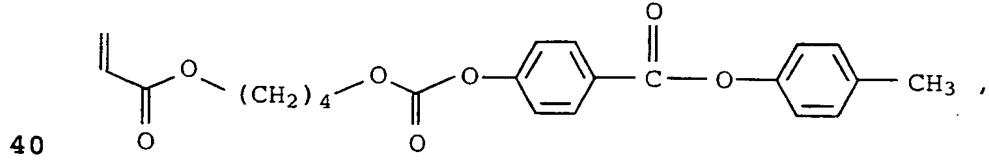
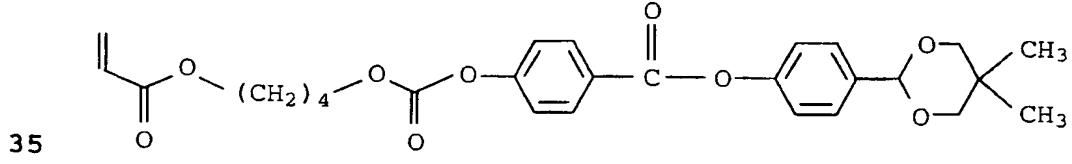
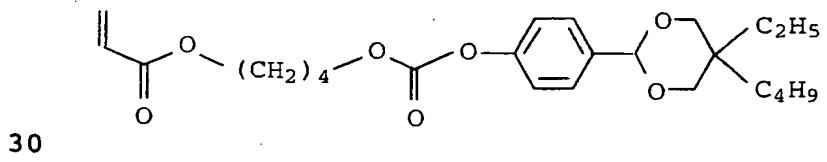
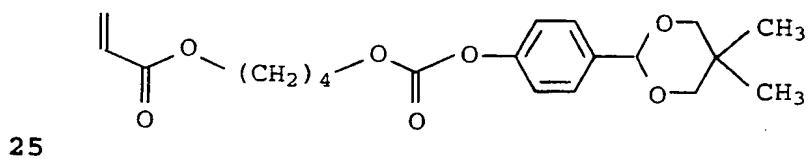
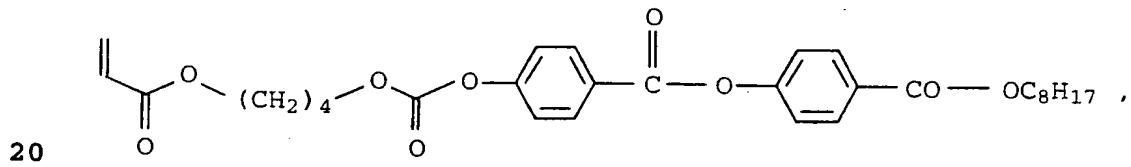
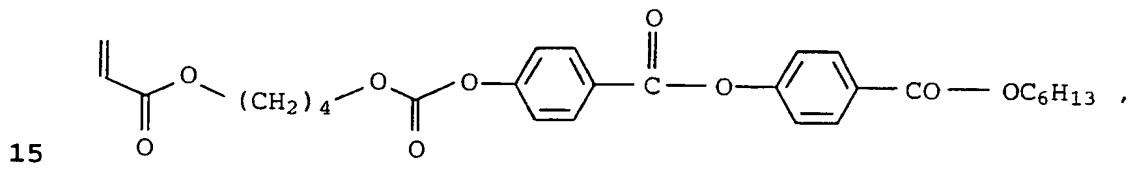
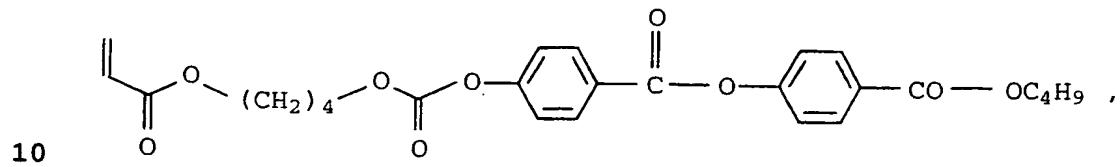
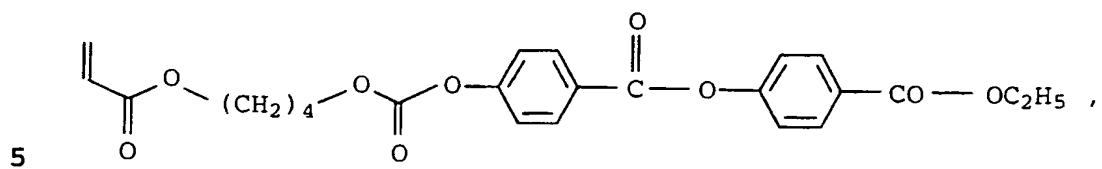
p¹ Reste, ausgewählt aus der Gruppe Wasserstoff, C₁-C₃₀-Alkyl, C₁-C₃₀-Acyl, C₃-C₈-Cycloalkyl ggf. substituiert durch ein bis drei C₁-C₆-Alkyl und wobei die Kohlenstoffkette der Alkyl-, Acyl- und Cycloalkylreste durch Sauerstoff in Etherfunktion, Schwefel in Thioetherfunktion oder durch nichtbenachbarte Imino- oder C₁-C₄-Alkyliminogruppen unterbrochen sein kann,

20

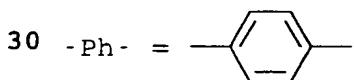
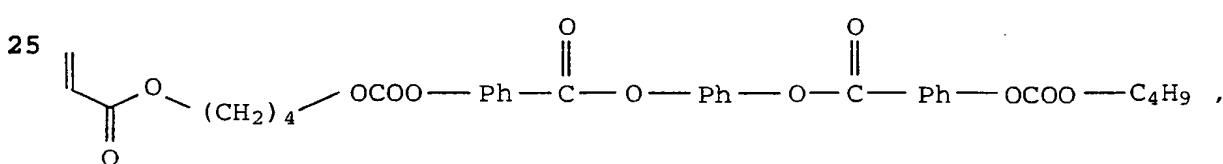
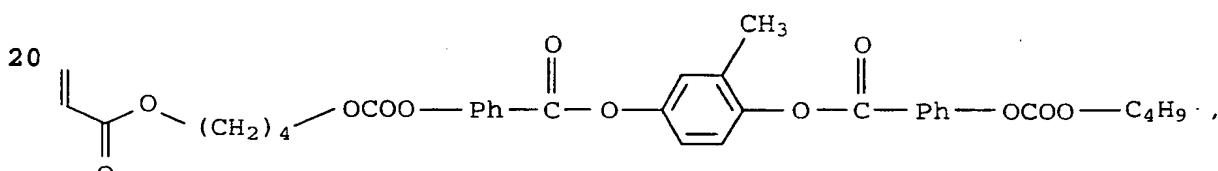
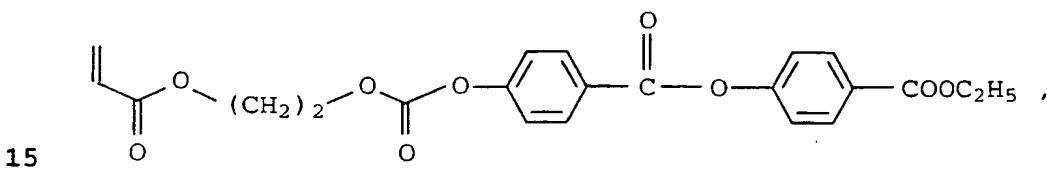
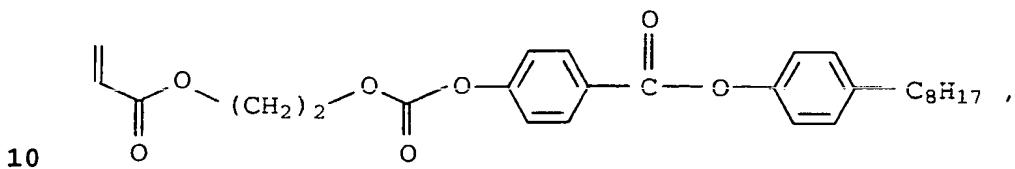
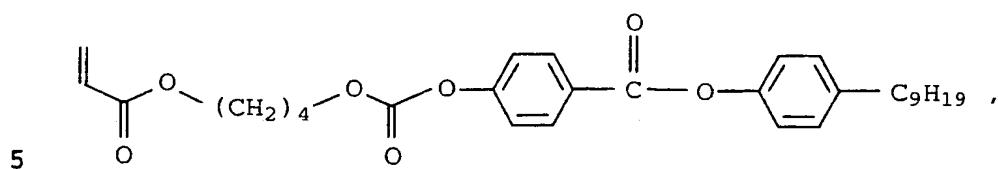
25 enthalten können.



12



13



Weiter können noch eine oder mehrere Verbindungen der Formel III
35 zugesetzt werden:

$\text{P}^2 \cdot \text{Y}^9 \cdot \text{M} \cdot \text{Y}^{10} \cdot \text{P}^3$ III,

in der die Variablen folgende Bedeutung haben:

40 P^2, P^3 Reste, ausgewählt aus der Gruppe Wasserstoff,
 $\text{C}_1\text{-C}_{30}\text{-Alkyl}$, $\text{C}_1\text{-C}_{30}\text{-Acyl}$, $\text{C}_3\text{-C}_8\text{-Cycloalkyl}$ ggf. substi-
 tuiert durch ein bis drei $\text{C}_1\text{-C}_6\text{-Alkyl}$ und wobei die
 Kohlenstoffkette der Alkyl-, Acyl- und Cycloalkylreste
 durch Sauerstoff in Etherfunktion, Schwefel in Thioether-
 45 funktion oder durch nichtbenachbarte Imino- oder
 $\text{C}_1\text{-C}_4\text{-Alkyliminogruppen unterbrochen sein kann,}$

14

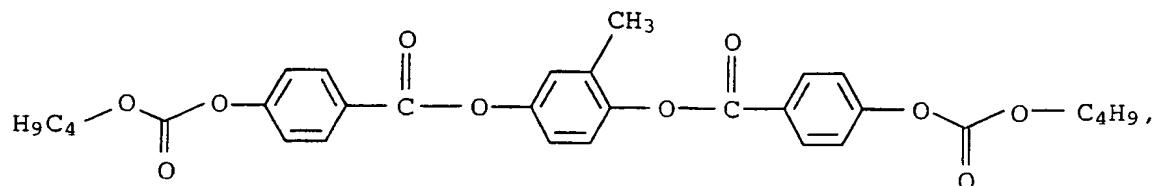
Y⁹, Y¹⁰ chemische Einfachbindung, Sauerstoff, Schwefel, -O-CO-, -CO-O-, -O-CO-O-, -CO-NR-, -NR-CO-, -O-CO-NR-, -NR-CO-O- oder -NR-CO-NR-, wobei mindestens eine der Gruppen Y⁹ und Y¹⁰ -O-CO-O-, -O-CO-NR-, -NR-CO-O oder -NR-CO-NR- bedeutet,

5

M eine mesogene Gruppe.

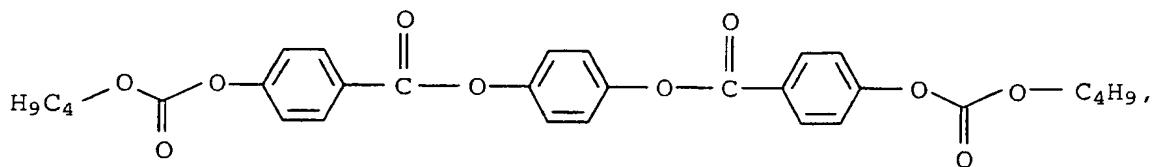
Beispielsweise wären dies Verbindungen wie

10



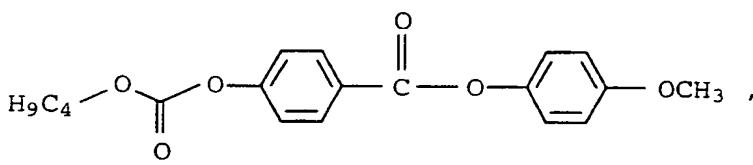
15

20



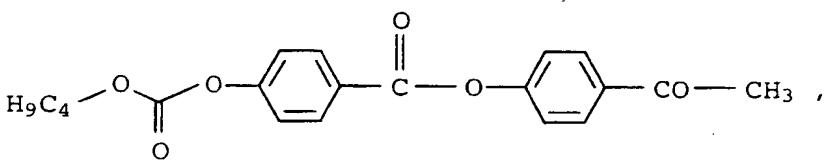
25

25



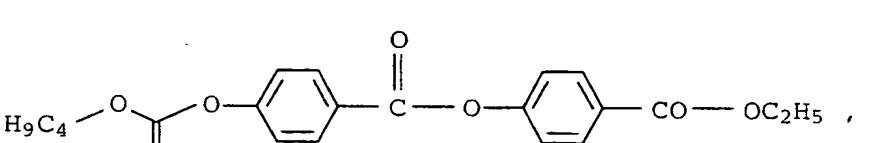
30

30



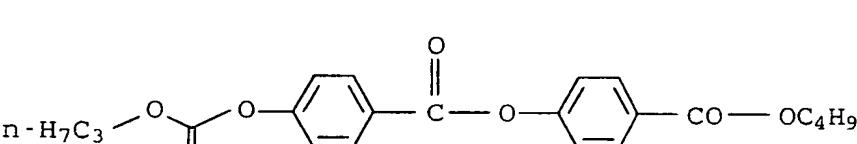
35

35



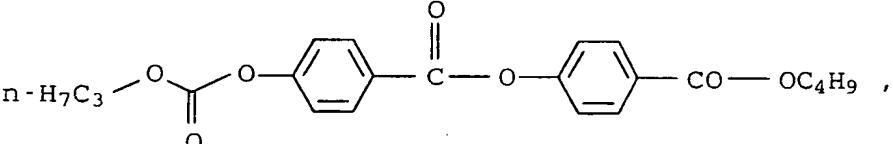
40

40

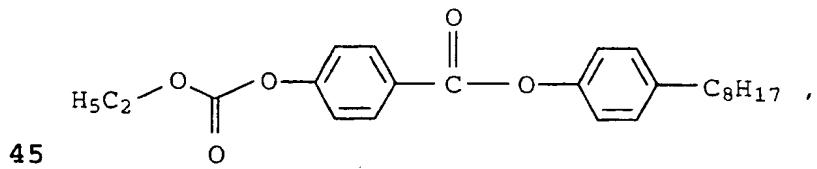
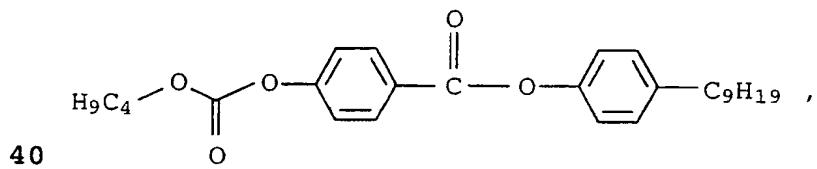
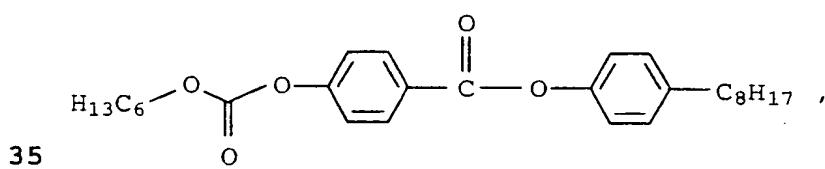
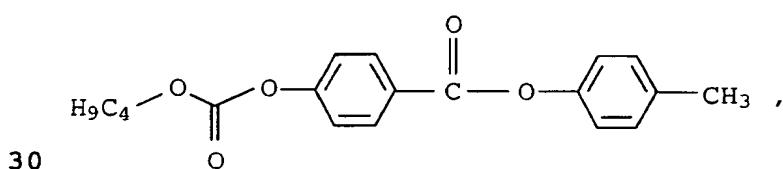
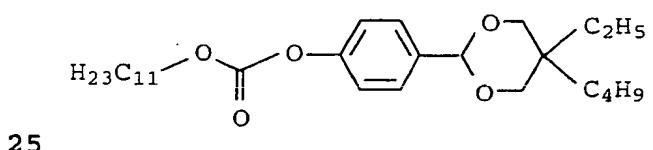
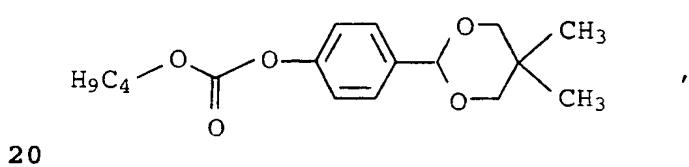
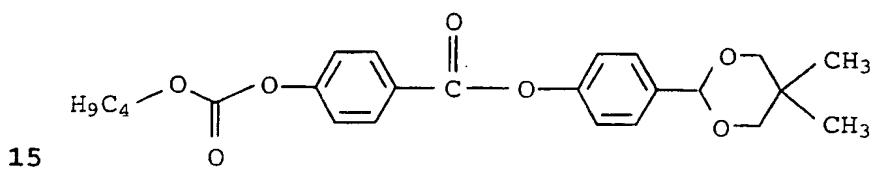
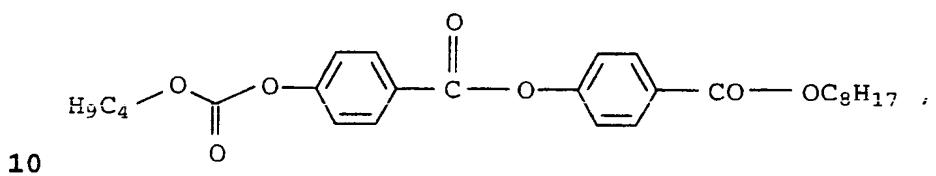
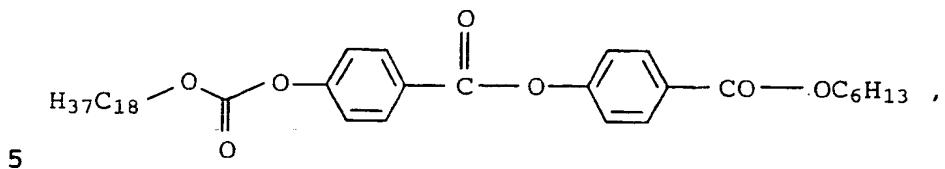


45

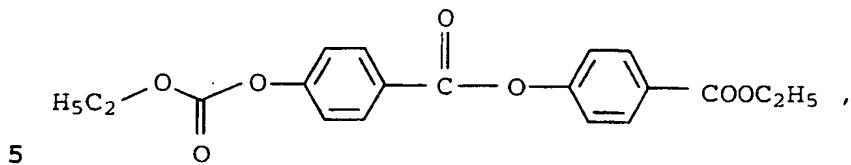
45



15

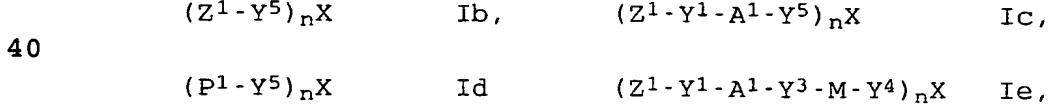


16



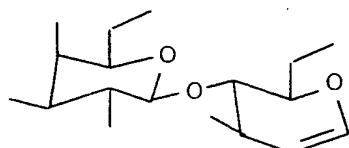
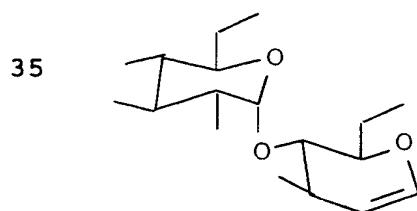
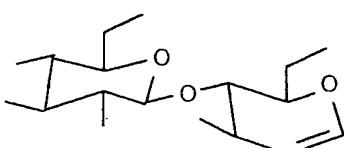
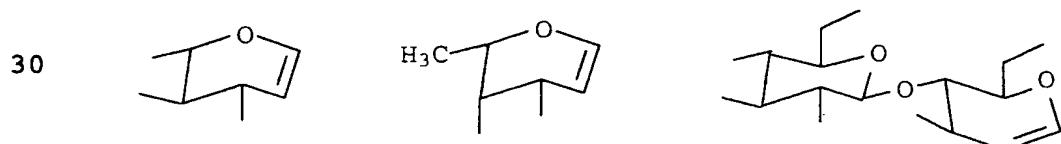
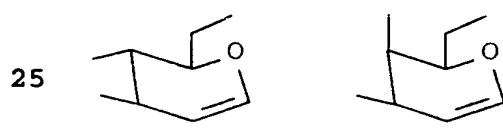
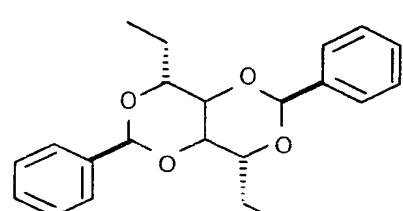
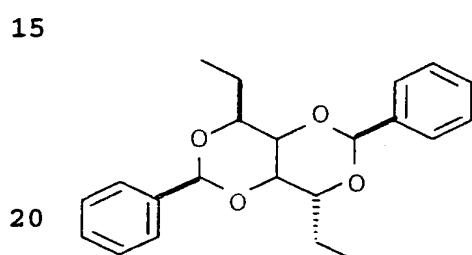
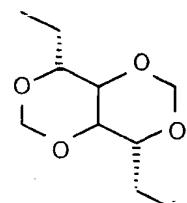
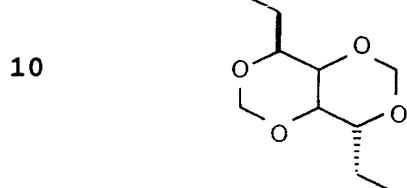
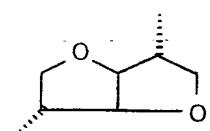
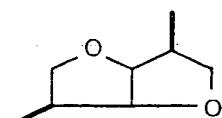
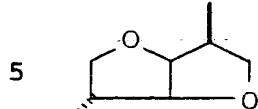
aber auch weitere, zum Teil kommerziell erhältliche, Verbindungen der Formel III.

- 10 Werden die erfindungsgemäßen Flüssigkristallzusammensetzungen, welche neben Verbindungen der Formel I als Komponenten auch Verbindungen der Formeln II und III als Komponenten b) bzw. c) enthalten können, polymerisiert, so wird durch den Zusatz letzterer beider Verbindungen die Vernetzungsdichte des ent-
 15 standenen Polymerisats reduziert. Dadurch lassen sich Eigen-
 schaften wie Härte, Elastizität, Glastemperatur, Flüssigkeits- und Gasdurchlässigkeit usw. der erhaltenen Polymerisations-
 produkte einstellen.
- 20 Flüssigkristallzusammensetzungen, welche eine oder mehrere der Verbindungen I, II und III enthalten, können zusätzlich auch eine oder mehrere chirale Verbindungen enthalten. Auf diese Weise ent-
 25 stehen cholesterische flüssigkristalline Phasen, die vor allem interessante optische Eigenschaften haben und beispielsweise in Abhängigkeit vom Betrachtungswinkel Licht von unterschiedlicher Wellenlänge reflektieren. Solche Flüssigkristallzusammensetzungen finden besonders als cholesterisch flüssigkristalline Farbmittel Verwendung.
- 30 Als chirale Komponenten sind besonders solche geeignet, die einerseits eine große Verdrillungsfähigkeit aufweisen und andererseits gut mischbar mit den flüssigkristallinen Ver-
 35 bindungen sind, ohne die flüssigkristalline Phasenstruktur zu stören.
- 35 Bevorzugte chirale Verbindungen sind z.B. solche der allgemeinen Formeln Ib, Ic, Id, Ie



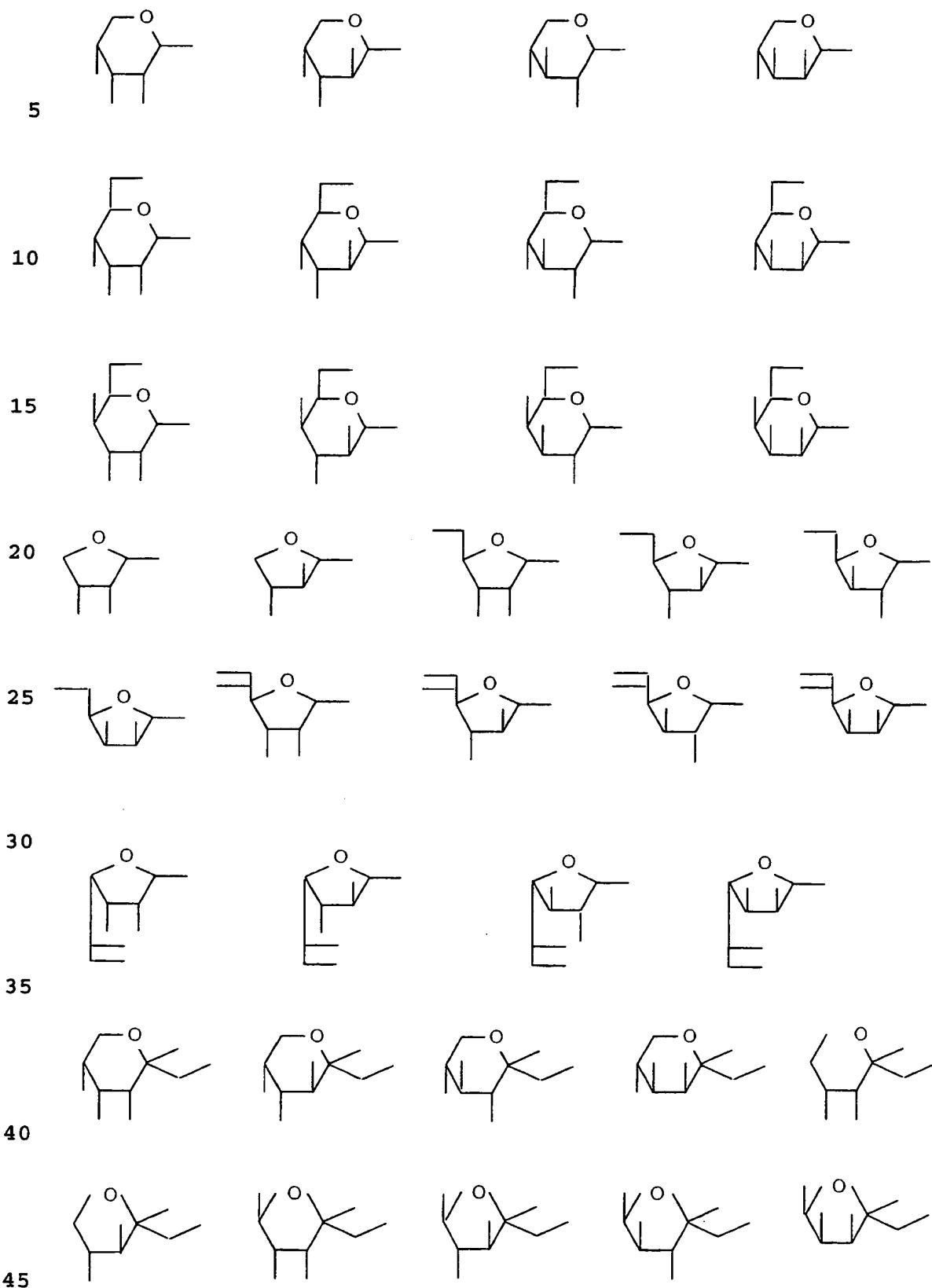
in der die Variablen die Bedeutung wie für die Formeln I, Ia, II angegeben haben, n für eine Zahl von 1 bis 6 steht und X ein
 45 n-wertiger chiraler Rest ist.

Reste X sind beispielsweise

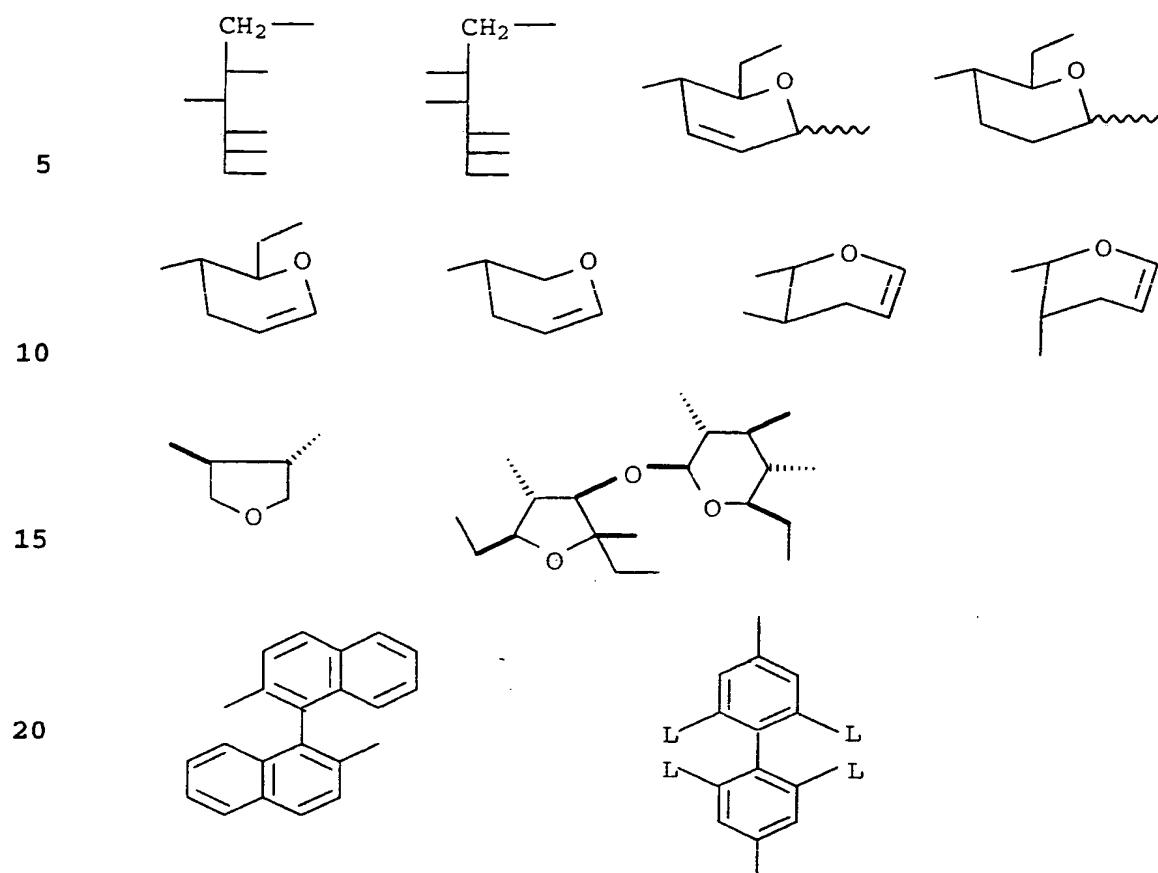


40

45



19

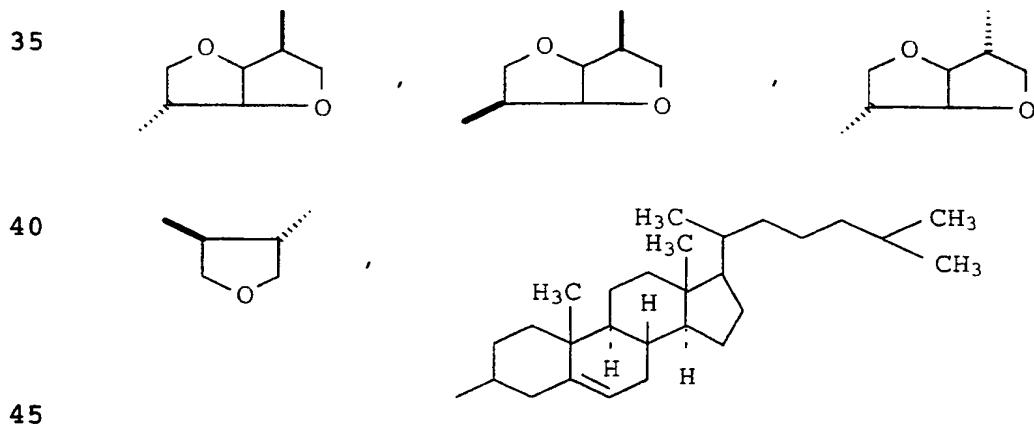


25 wobei

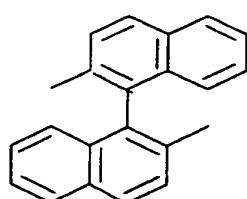
L C₁- bis C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, Halogen, COOR, OCOR, CONHR oder NHCOR ist und R C₁-C₄-Alkyl bedeutet.

30 (Die endständigen Striche in den aufgeführten Formeln geben die freien Valenzen an).

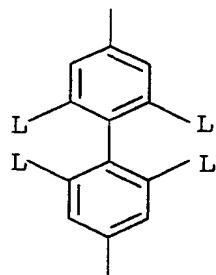
Besonders bevorzugt sind z.B.



5



oder



10 Diese und weitere bevorzugte chirale Komponenten sind beispielsweise in der DE-A 43 42 280 und in den älteren deutschen Patentanmeldungen 19520660.6 und 19520704.1 genannt.

Vorzugsweise werden in den Flüssigkristallzusammensetzungen die 15 Komponenten a), b), c) in einem molaren Anteil an der Gesamtmenge der besagten Komponenten von

- a) 1 bis 98 mol-%,
- b) 1 bis 98 mol-%,
- 20 c) 0,01 bis 90 mol-%,

eingesetzt, wobei die Summe der einzelnen molaren Anteile natürlich 100 mol-% ergeben muß.

25 Verwendet man Flüssigkristallzusammensetzungen, welche neben den Komponenten a), b), c) auch noch eine oder mehrere chirale Verbindungen enthalten, so werden bevorzugt erstere Komponenten in einem Anteil von 60 bis 99,999 Gew.-% und letztere, chirale Verbindungen in einem Anteil von 0,001 bis 40 Gew.-% gemischt, 30 wobei sich auch hier wieder die Gewichtsanteile auf die Summe der Anteile von Komponenten a), b), c) sowie chiralen Verbindungen beziehen. Die Gesamtanteile ergänzen sich selbstverständlich wieder zu 100 Gew.-%.

35 Weitere erfindungsgemäße Flüssigkristallzusammensetzungen enthalten 10 bis 100 Gew.-%, bevorzugt 50 bis 100 Gew.-%, besonders bevorzugt 60 bis 100 Gew.-% der Verbindungen I, I und II und/oder III, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der Flüssigkristallzusammensetzung. Zusätzlich können die Mischungen 0 bis 90 Gew.-%, 40 bevorzugt 0 bis 50 Gew.-% weiterer Monomerer wie die weiter unten beschriebenen Vernetzungsmittel sowie 0 bis 50 Gew.-%, bevorzugt 0 bis 10 Gew.-% einer oder mehrerer polymerisierbarer oder nicht-polymerisierbarer chiraler Verbindungen enthalten.

45 Polymerisiert man die erfindungsgemäßen Verbindungen oder Flüssigkristallzusammensetzungen, so lässt sich der flüssig-kristalline Ordnungszustand fixieren. Die Polymerisation kann

je nach polymerisierbarer Gruppe z.B. thermisch oder photo-
chemisch erfolgen. Zusammen mit den erfundungsgemäßen Ver-
bindungen oder Flüssigkristallzusammensetzungen lassen sich dabei
auch andere Monomere copolymerisieren. Diese Monomeren können
5 andere polymerisierbare flüssigkristalline Verbindungen, chirale
Verbindungen, die ebenfalls bevorzugt kovalent einpolymerisiert
werden, oder übliche Vernetzungsmittel wie mehrfachvalente
Acrylate, Vinylverbindungen oder Epoxide sein. Besonders im Fall
von Isocyanaten, Isothiocyanaten oder Epoxiden als polymerisier-
10 bare Flüssigkristallverbindungen ist das Vernetzungsmittel bevor-
zugt ein mehrfachvalenter Alkohol, so daß beispielsweise Urethane
gebildet werden können. Das Vernetzungsmittel muß in seiner Menge
so an die Polymerisationsverhältnisse angepaßt werden, daß einer-
seits eine zufriedenstellende mechanische Stabilität erreicht
15 wird, andererseits aber das flüssigkristalline Phasenverhalten
nicht beeinträchtigt wird. Die Menge des Vernetzungsmittels hängt
daher von der Verwendung der Polymerisate ab. Zur Herstellung
von Pigmenten ist eine größere Menge Vernetzungsmittel vorteil-
haft, zur Herstellung thermoplastischer Schichten oder z.B. für
20 Display-Orientierungsschichten ist eine geringere Menge Ver-
netzungsmittel erforderlich. Die Menge des Vernetzungsmittels
kann durch einige Vorversuche ermittelt werden.

Eine weitere Modifizierung der aus den erfundungsgemäßen Ver-
25 bindungen oder Flüssigkristallzusammensetzungen hergestellten
Polymerisationsprodukte ist durch die Zugabe polymerer Hilfs-
stoffe vor der Polymerisation möglich. Solche Hilfsstoffe sollten
vorzugsweise entweder in den Ausgangsmischungen löslich sein oder
aber in einem mit den Ausgangsmischungen verträglichen organi-
30 schen Lösungsmittel. Typische Vertreter solcher polymerer Hilfs-
stoffe sind z.B. Polyester, Celluloseester, Polyurethane sowie
polyether- oder polyestermodifizierte oder auch unmodifizierte
Silikone. Die für den gewünschten Zweck gegebenenfalls zuzu-
35 gebende Menge an polymerem Hilfsstoff, seine chemische Natur
sowie möglicherweise noch Menge und Art eines Lösungsmittels
sind dem Fachmann in der Regel geläufig oder lassen sich eben-
falls experimentell durch wenige Vorversuche ermitteln.

Neben den Verbindungen der Formeln II (Komponente b) und III
40 (Komponente c) können den polymerisierbaren flüssigkristallinen
Verbindungen der Formel I (Komponente a) noch weitere Ver-
bindungen zugemischt werden, welche nichtkovalent in das polymere
Netzwerk eingebaut werden. Dies können beispielsweise kommerziell
erhältliche nematische Flüssigkristalle sein.

Weitere Zusatzstoffe können auch Pigmente, Farbstoffe sowie Füllstoffe sein.

Bei den Pigmenten können dies sein anorganische Verbindungen wie 5 beispielsweise Eisenoxide, Titanoxid und Ruß, bei den organischen Verbindungen z.B. Pigmente oder Farbstoffe aus den Klassen der Monoazopigmente, Monoazofarbstoffe sowie deren Metallsalze, Disazopigmente, kondensierte Disazopigmente, Isoindolinderivate, Derivate der Naphthalin- oder Perylentetracarbonsäure, Anthra-10 chinonpigmente, Thioindigoderivate, Azomethinderivate, Chinacridone, Dioxazine, Pyrazolochinazolone, Phthalocyaninpigmente oder basische Farbstoffe wie Triarylmethanfarbstoffe und deren Salze.

15 Als weitere Pigmente kommen in Frage Effektgeber wie Aluminium- oder Glimmerflakes oder auch Pigmente wie z.B. die unter den Namen Iridin® und Paliocrom® kommerziell erhältlichen Perlglanz- und Effektpigmente.

20 Weiter können übliche Füllstoffe wie Kreide, Talkum, Gips, Baryt usw. zugesetzt werden.

Die Herstellung der erfindungsgemäßen Verbindungen erfolgt nach an sich bekannten Methoden. Im allgemeinen werden die Moleküle 25 teile Z^1 , Z^2 , A^1 , A^2 und M durch Kondensationsreaktionen so miteinander verknüpft, daß dabei die Brückenglieder Y^1 bis Y^4 ausgebildet werden. Die Ausgangskomponenten werden dazu so ausgewählt, daß die entsprechenden Ester oder Amide entstehen. Dieses Reaktionsprinzip gilt auch für den Aufbau der mesogenen Gruppe aus 30 den entsprechenden Ringsystemkomponenten. Die Carbonatgruppe wird bevorzugt durch sukzessive Umsetzung Hydroxylgruppen tragender Molekülteile mit Phosgen gebildet. Carbamatgruppen und Harnstoffgruppen werden entsprechend aus Phosgen und Aminoverbindungen gebildet.

35

Ein bevorzugter Syntheseweg von Verbindungen der Formel I, in welcher die Variablen Y^3 und Y^4 zugleich $-O-CO-O$ bedeuten, beginnt mit der Umsetzung eines $Z^1-CO-Cl$ Säurechlorides mit einem Spacerdiol unter Ausbildung einer Estergruppe als Y^1 :

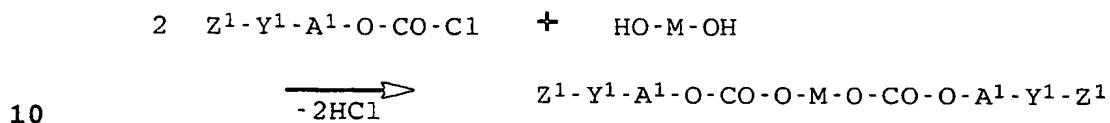
40



Die resultierende Hydroxyverbindung kann dann mit einer Verbindung $Cl-OC-M-CO-Cl$ oder bevorzugt erst mit einem Äquivalent Phosgen gemäß folgender Reaktion



unter Ausbildung des entsprechenden Chlorformiats und anschließend mit einem Mesogendiol zur Zielverbindung umgesetzt werden:



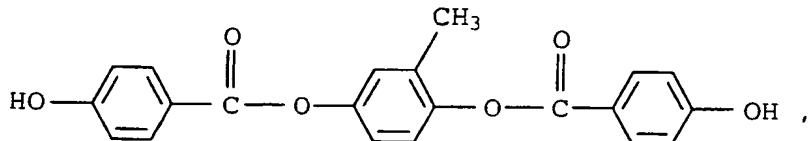
In diesem Fall entsteht eine symmetrische Verbindung in der $Z^1-Y^1-A^1-Y^3$ - gleich $-Y^4-A^2-Y^2-Z^2$ ist. Weiter ist es auch möglich, in einer solchen "Einschrittreaktion" mehrere verschiedene 15 Chlorformiate als Mischung oder an unterschiedlichen räumlichen Stellen nacheinander oder gleichzeitig mit dem Mesogendiol oder einer Mischung von Mesogendiolen umzusetzen. Dabei werden jedoch Mischungen der symmetrischen und unsymmetrischen flüssig- 20 kristallinen Verbindungen erhalten. Unsymmetrische Verbindungen lassen sich gezielt durch schrittweise Reaktion mit einem Äquivalent des Mesogendiols und anschließende Umsetzung mit einer 25 Verbindung $Cl-CO-O-A^2-Y^2-Z^2$ erhalten.

Vorteilhaft wird dabei so verfahren, daß abweichend vom 25 stöchiometrischen Molverhältnis von 1:2 für Mesogendiol: $(Z^1-Y^1-A^1-O-CO-Cl + Z^2-Y^2-A^2-O-CO-Cl)$ das Diol in einem molaren Überschuß von 5:2 bis 20:2, vorzugsweise 10:2, in einem Lösungsmittel vorgelegt wird. Das Chlorformiat $Z^1-Y^1-A^1-O-CO-Cl$ wird 30 zugegeben und das überschüssige, nicht umgesetzte Mesogendiol mit einem Fällmittel ausgefällt. Nach dem Abfiltrieren des Feststoffes wird dem Filtrat, welches das sowohl im Lösungs- als auch Fällmittel gut lösliche Zwischenprodukt $Z^1-Y^1-A^1-O-CO-O-M-OH$ enthält, in einem zweiten Schritt das Chlorformiat $Z^2-Y^2-A^2-O-CO-Cl$ zugegeben. Nach üblicher Aufarbeitung erhält man die reine 35 gemischte Verbindung $Z^1-Y^1-A^1-Y^3-M-Y^4-A^2-Y^2-Z^2$, bzw. im Falle einer unsymmetrischen mesogenen Gruppe M oder bei Einsatz mehrerer Mesogendiole ein entsprechendes Isomerengemisch oder eine Mischung von unsymmetrischen Verbindungen I.

40 Als Lösungsmittel lassen sich dabei in der Regel z.B. Dimethylacetamid, N-Methylpyrrolidon, Dimethylformamid, Methylethylketon oder Aceton, als Fällmittel Methanol, Essigsäureethylester, Dichlormethan oder Butylacetat einsetzen, wobei die Wirkung als Lösung- oder Fällmittel natürlich von den Lösungseigenschaften 45 des Mesogendiols abhängt und zudem das Zwischenprodukt in der

Mischung aus Lösungs- und Fällmittel gut löslich sein muß. Für das Beispiel des Mesogendiols 1,4-(4,4'-Bishydroxybenzoyloxy)-2-methylbenzol

5



ist die Kombination von Dimethylformamid und Essigsäureethylester 10 als Lösungs- bzw. Fällmittel gut geeignet.

Weiter wird zum Auffangen des entstehenden HCl vorteilhaft vor jedem Chlorformiat-Zugabeschritt eine Hilfsbase mindestens äquimolar zu den Chlorformiat-Mengen zugegeben. Dabei kommen in 15 Frage tertiäre Amine wie z.B. Trimethyl-, Triethyl- oder auch N,N-Dimethylcyclohexylamin, Pyridin oder auch anorganische Basen wie Alkali- oder Erdalkalcarbonate oder -hydrogencarbonate sowie Mischungen aus organischen und anorganischen Basen.

20 Als weitere Basen können auch Alkali- oder Erdalkaliacetate eingesetzt werden. Bevorzugt werden N,N-Dimethylcyclohexylamin und Kaliumcarbonat sowohl alleine als auch in Mischung zugegeben.

Die Umsetzungstemperaturen liegen im allgemeinen zwischen 0°C 25 und 60°C, meist im Bereich von 40°C bis 50°C. Je nach Reaktivität der Umsetzungspartner ergeben sich Reaktionsdauern zwischen 3 und 24 Stunden.

Zur Aufarbeitung wird üblicherweise der Reaktionsansatz mit 30 Wasser und einem mit Wasser wenig oder nicht mischbaren organischen Extraktionsmittel verdünnt, die organische Phase mehrmals mit Wasser und schließlich mit wässriger Mineralsäure nachgewaschen.

35 Die Entfernung des organischen Extraktionsmittels erfolgt mittels Vakuumdestillation bei Temperaturen von 20°C bis 40°C. Zur Verhinderung der vorzeitigen Polymerisation des Produkts/der Produkte werden vor der destillativen Aufarbeitung übliche Inhibitoren wie Methoxyphenol, Kerobit® BHT oder Phenothiazin, meist in Mischung, 40 in Mengen von 0,01 bis 1 Gew.-%, bezogen auf das Produkt/die Produkte, zugegeben. Die Mischung der unterschiedlich flüchtigen Inhibitoren gewährleistet dabei eine ausreichende Stabilisierung des Produkts/der Produkte sowohl in der Flüssig- als auch Dampfphase.

Als organische Extraktionsmittel kommen vorzugsweise Toluol oder Essigsäureethylester zum Einsatz. Zur sauren Nachwäsche wird bevorzugt konzentrierte Salzsäure verwendet.

5 Für die Umsetzung der Mesogendiole mit den Chlorformiaten lassen sich bevorzugt zusätzlich noch Verdünnungsmittel zusetzen. Diese bewirken aufgrund der Herabsetzung der Viskosität der Reaktionsmischung eine schnellere Vermischung der Reaktionspartner und damit eine Verkürzung der Umsetzungsdauer. Als vorteilhafte Verdünnungsmittel lassen sich beispielsweise Toluol, Xylol, Ethylacetat, Butylacetat oder auch Tetrahydrofuran oder die verschiedenensten isomeren Dioxane einsetzen. Weiterhin kann das Verdünnungsmittel selbst auch als Base wirken, wie beispielsweise die oben erwähnten tertiären Amine oder auch Pyridin.

15

Die erfindungsgemäße Herstellung der Verbindungen der Formel II, in welchen die Variablen Y^7 und Y^8 -O-CO-O- bedeuten, verläuft analog zur gezielten, schrittweisen Herstellung der gemischten Verbindungen $Z^1-Y^1-A^1-O-CO-O-M-O-CO-O-A^2-Y^2-Z^2$. Dabei kann das Mesogendiol entweder im ersten Schritt mit dem Chlorformiat $Z^3-Y^6-A^3-O-CO-Cl$ und im zweiten Schritt mit $P^1-O-CO-Cl$ umgesetzt werden oder die Zugabe der Chlorformiate erfolgt in umgekehrter Reihenfolge.

25 Soll eine Flüssigkristallzusammensetzung hergestellt werden, welche neben Verbindung I auch noch die Verbindungen II und III enthält, so lässt sich diese primär durch Mischen der Einzelverbindungen in den bereits oben angeführten bevorzugten Anteilen herstellen.

30

Ein einfacher Weg besteht in der Umsetzung eines oder mehrerer Diole mit einem oder mehreren Chlorformiaten der Formel $Z^1-Y^1-A^1-O-CO-Cl$ sowie mit einem oder mehreren Chlorformiaten der Formel $P^1-O-CO-Cl$. Dabei werden die Chlorformiate entweder an räumlich getrennten Stellen gleichzeitig oder bereits als Mischung zugegeben. Sollen bestimmte Verbindungen I, II, III gezielt im Über- oder Unterschuss hergestellt werden, so ist auch die schrittweise Zugabe der verschiedenen Chlorformiate zweckmäßig.

35

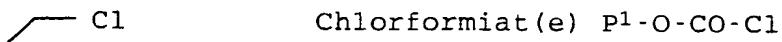
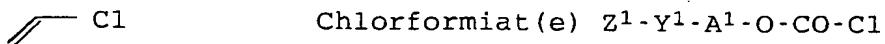
Bevorzugt wird zur Herstellung solcher Flüssigkristallzusammensetzungen ein Molverhältnis von Chlorformiat(en) $Z^1-Y^1-A^1-O-CO-Cl$ zu Chlorformiat(en) $P^1-O-CO-Cl$ von 99:1 bis 20:80, vorzugsweise von 99:1 bis 40:60. Besonders bevorzugt wird ein Verhältnis von 45 50:50 gewählt.

26

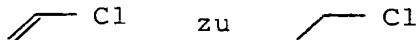
Werden Mischungen der Chlorformiate eingesetzt und sind die Reaktivitäten der Chlorformiate sowohl untereinander wie auch gegenüber dem Diol HO-M-OH bzw. der entsprechenden Monohydroxyzwischenstufe (einfach substituiertes Mesogendiol) gleich, so läßt sich die (statistische) Verteilung der Verbindungen I, II, III entsprechend den nachstehenden Ausführungen ermitteln. Zur Vereinfachung sei an dieser Stelle definiert:



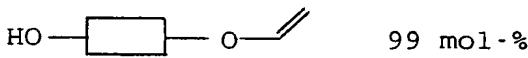
10



15 Durch Umsetzung des Diols (der Diole) mit einer Mischung von Chlorformiaten im Molverhältnis



20 von 99:1 erhält man im Idealfall nach der Erstsubstitution folgende Verteilung



25



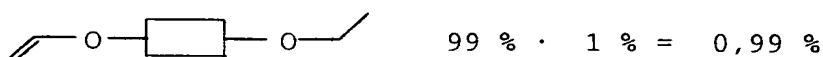
Jede dieser Zwischenverbindungen wird wiederum im obigen Verhältnis von 99:1 zweitsubstituiert, d.h.

30



$$1\% \cdot 99\% = 0,99\%$$

35



$$1\% \cdot 1\% = 0,01\%$$

40 Sind die beiden gemischt substituierten Produkte gleich, d.h. ist das Mesogendiol symmetrisch, so ergibt sich ein Verhältnis von Verbindungen I zu II zu III von 98,01 %:1,98 % (= 2 · 0,99 %):0,01 %.

45 Analog erhält man für eine entsprechende Chlorformiatmischung im Molverhältnis 20:80 bzw. 40:60 bzw. 50:50 ein Molverhältnis der Verbindungen I, II und III zueinander von 4 %:32 %

(= 2.16 %):64 % bzw. 16 : 48 % (= 2.24 %):36 % bzw. 25 %:50 %
(= 2.25 %):25 %.

In ähnlicher Weise können die verschiedenen anderen Gruppen
5 $Y^1 - Y^4$ ausgebildet werden, wobei bevorzugt Säurehalogenide
mit den entsprechenden Amino- oder Hydroxyverbindungen umgesetzt
werden. Sauerstoff- und Schwefelbrücken werden in bekannter Weise
nach den Methoden der Ethersynthese in die Verbindungen ein-
geführt.

10

Weitere Details zur Herstellung der Verbindungen sind in den
Schriften WO 95/22586, WO 95/24454 und WO 95/24455 angegeben.

Die erfindungsgemäßen Flüssigkristallzusammensetzungen eignen
15 sich in hervorragender Weise zur Beschichtung von Oberflächen.
Ein Verfahren zur Erzeugung solcher Beschichtungen mit flüssig-
kristallinem Ordnungszustand ist dadurch gekennzeichnet, daß
man die erfindungsgemäßen Flüssigkristallzusammensetzungen,
welche gegebenenfalls weitere polymerisierbare Verbindungen und
20 chirale Verbindungen enthalten, gewünschtenfalls mit einem Ver-
dünnungsmittel zur Herabsetzung der Viskosität verdünnt, auf ein
Substrat aufbringt, eine flüssigkristalline Orientierung herbei-
führt und dann die auf das Substrat aufgebrachten Verbindungen
polymerisiert.

25

Die flüssigkristalline Orientierung entsteht entweder spontan
während des Auftrages oder sie wird durch bekannte physikalische
Methoden wie z.B. Rakeln oder Anlegen eines elektrischen oder
magnetischen Feldes erreicht.

30

Wird beispielsweise an den Einsatz der erfindungsgemäßen Flüssig-
kristallzusammensetzung im Bereich des Siebdrucks gedacht, so
lässt sich deren Viskosität nicht nur durch den erwähnten Zusatz
von Verdünnungsmitteln oder durch die Verwendung von Mischungen
35 erfindungsgemäßer Verbindungen I und II, sondern auch durch die
Anteile an nichtvernetzender Verbindung III reduzieren. Höhere
Viskositäten sind im Gegensatz dazu beispielsweise im Bereich der
Automobil-lackierungen tolerierbar oder sogar erwünscht.

40 Die erfindungsgemäßen Verbindungen oder Flüssigkristallzusammensetzungen finden beispielsweise auch bei der Herstellung
optischer Anzeigegeräte insbesondere zur Herstellung von Orientierungsschichten in Flüssigkristall-Displays Verwendung. Auch
als polymerisierbare Matrixkomponente für polymer dispergierte
45 Displays können die Verbindungen oder Zusammensetzungen verwendet werden.

28

Weitere Verwendungsmöglichkeiten sind photovernetzbare Klebstoffe auf Flüssigkristallbasis.

- Besonders bevorzugt ist die Verwendung der erfindungsgemäßen Verbindungen oder Flüssigkristallzusammensetzungen in cholesterischen Flüssigkristallmischungen, die als flüssigkristalline Farbmittel dienen. Besonders zu nennen sind in diesen Zusammensetzungen Fahrzeuglacke auf der Basis cholesterischer Flüssigkristallsysteme. Diese Lacke können entweder durch direkte Beschichtung der Substrate hergestellt werden oder sie können Pigmente enthalten, welche die erfindungsgemäßen Verbindungen in einem durch Polymerisation fixierten cholesterisch flüssigkristallinen Ordnungszustand enthalten.
- Weiter lassen sich die erfindungsgemäßen Flüssigkristallzusammensetzungen auch zur Herstellung von Pigmenten verwenden. Dabei wird die Flüssigkristallzusammensetzung polymerisiert und das entstandene Polymerisat mittels üblicher Aggregate zerkleinert und klassiert. Vorzugsweise wird dabei die Ausgangszusammensetzung als dünne Schicht ausgerakelt und gewünschtenfalls zusätzlich im elektrischen oder magnetischen Feld ausgerichtet. Auf diese Weise sind auch plättchenförmige Pigmente zugänglich.

Beispiele

25

Zeichenerklärung:

n.b.	nicht bestimmt	cr	kristallin
s	smektisch	i	isotrop
n	nematisch	ch	cholesterisch

30

Zur Charakterisierung des Phasenverhaltens wird folgende Notation verwendet:

Beispiel a): cr 78-83 n 87-88 i bedeutet,

35

daß die kristalline Phase (cr) zwischen 78 und 83°C mit der nematischen Phase (n) koexistent ist. Zwischen 87 und 88°C ist das Koexistenzgebiet zwischen nematischer und isotroper Phase (i). Oberhalb 88°C liegt eine isotrope, "geklärte" Schmelze vor.

40

Beispiel b): cr 77 i bedeutet, daß die kristalline Phase (cr) bei 77°C in eine isotrope Phase (i) ≡ Schmelze übergeht.

Das Phasenverhalten der Verbindungen bzw. Mischungen wurde

45 polarisationsmikroskopisch untersucht. Die Temperatur-Kontrolle erfolgte mittels eines Heiztisches vom Typ FP 80/82 der Fa. Mettler.

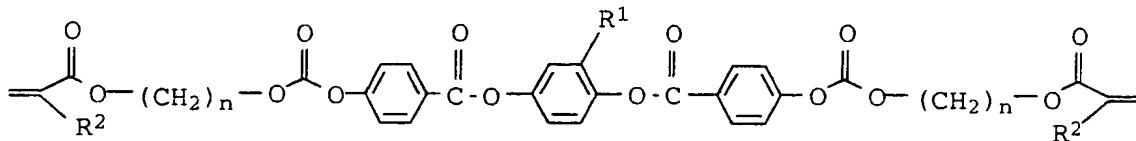
Viskositäten wurden mit einem "Rheometrics Dynamic Spectrometer" (Fa. Rheometrics) in Kegel-Platte-Geometrie bestimmt.

An einigen Mischungen wurden mittels Flachrakel Aufstriche angefertigt, welche entweder visuell oder mittels eines Spektrometers (Hitachi U-2000, Fa. Hitachi) beurteilt wurden. Bei der visuellen Beurteilung bedeutet dabei beispielsweise "rot-grün", daß der Aufstrich in senkrechter Aufsicht eine rote, in streifender Aufsicht eine grüne Farbe zeigte. Die gemessenen Wellenlängen $\lambda(\perp)$ beziehen sich auf das reflektierte Licht in senkrechter Aufsicht.

Präparationen:

Herstellvorschrift 1

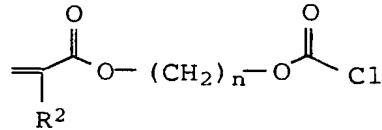
15 Herstellung der Verbindungen (Beispiele 1 bis 14)



20

Eine Lösung aus 5 mmol 1,4-Bis[4'-hydroxybenzoyloxy]-2-R¹-benzol (Mesogendiol) und 20 ml Pyridin wurde bei 0°C tropfenweise mit einer Lösung aus 12 mmol eines Chlorformiats

25



in 5 ml Dichlormethan versetzt, wonach das Reaktionsgemisch 30 3 Stunden lang bei Raumtemperatur gerührt wurde. Anschließend wurde verdünnte Salzsäure zugegeben, wobei das Produkt als Feststoff ausfiel. Dieser wurde abfiltriert, gewaschen und durch Umkristallisation gereinigt.

35 Die Einzelheiten dieser Versuche sowie deren Ergebnisse sind der nachfolgenden Tabelle 1 zu entnehmen.

40

45

Tabelle 1

	Bsp.	R ¹	R ²	n	Flüssigkristalliner Temperaturbereich [°C]
5	1	H	H	2	124 - 162
	2	H	H	4	71 ->100 (polymerisiert)
	3	H	H	6	n.b.
	4	H	H	8	69 - 136
10	5	CH ₃	H	2	117 - 166
	6	CH ₃	H	4	58 - 119
	7	CH ₃	H	6	53 - 110
	8	CH ₃	H	8	46 - 80
15	9	Cl	H	2	80 - 120
	10	Cl	H	4	<20 - 95
	11	Cl	H	6	<20 - 51
	12	Cl	H	8	45 - 100
20	13	H	CH ₃	2	155 - 169
	14	H	CH ₃	4	103 ->130 (polymerisiert)

Herstellvorschrift 2

Aa) Herstellung der Verbindung (Beispiel 15)

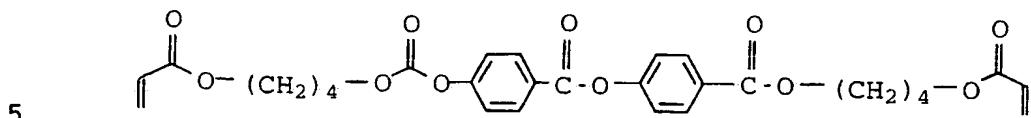
25

30 95,1 g (0,25 mol) 1-(3'-Methoxy-4'-hydroxybenzoyloxy)-4-(4'-hydroxybenzoyloxy)benzol wurden in 182 ml Dimethylformamid und 95,25 g (0,75 mol) Dimethylcyclohexylamin gelöst und bei Raumtemperatur 124,96 g (0,605 mol) Acryloxybutyloxychlorformiat innerhalb von 30 Minuten hinzugeropft. Dann wurde 3,5 h bei 40°C und über Nacht bei Raumtemperatur nachgerührt. Nach Zugabe von 35 Wasser wurde mit Essigsäureethylester verdünnt, mit konz. Salzsäure auf einen pH-Wert von 1 gestellt, die wäßrige Phase abgetrennt und die organische Phase zweimal mit Wasser gewaschen. Nach Trocknen der organischen Phase wurde der Essigsäureethylester im Vakuum entfernt und das Rohprodukt durch Filtration über 40 Kieselgel mit dem Eluent Petrolether/Essigsäureethylester 2:1 gereinigt. Das Produkt zeigte folgendes Phasenverhalten:

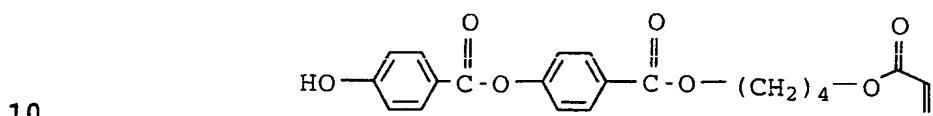
cr 78-83 n 87-88 i

31

Ab) Herstellung der Verbindung (Beispiel 16)

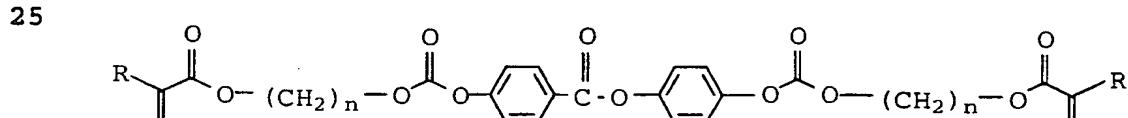


96,1 g (0,25 mol) der Verbindung

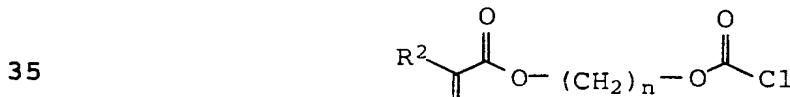


wurden in 182 ml Dimethylformamid und 47,6 g (0,375 mol) Dimethylcyclohexylamin gelöst und bei Raumtemperatur 62,5 g (0,303 mol) Acryloxybutyloxychlorformiat innerhalb von 30 Minuten zugetropft. Dann wurde 3,5 h bei 40°C und über Nacht bei Raum-
 15 temperatur nachgerührt. Nach Zugabe von Wasser wurde mit Essig-
 säureethylester verdünnt, mit konz. Salzsäure auf einen pH-Wert von 1 gestellt, die wäßrige Phase abgetrennt und die organische Phase zweimal mit Wasser gewaschen. Nach Trocknen der organischen Phase wurde der Essigsäureethylester im Vakuum entfernt und das
 20 Rohprodukt durch Filtration über Kieselgel mit dem Eluent Petrolether/Essigsäureethylester 2:1 gereinigt. Man erhielt ein öliges Reinprodukt.

Ac) Herstellung der Verbindungen (Beispiele 17 bis 22)



57,5 g (0,25 mol) 4-(4'-Hydroxybenzoyloxy-)phenol wurden in
 30 182 ml Dimethylformamid und 95,25 g (0,75 mol) Dimethylcyclo-
 hexylamin gelöst und bei Raumtemperatur 0,605 mol des Chlor-
 formiats



innerhalb von 30 Minuten hinzugeropft. Dann wurde 3,5 h bei 40°C und über Nacht bei Raumtemperatur nachgerührt. Nach Zugabe von Wasser wurde mit Essigsäureethylester verdünnt, mit konz. Salzsäure auf einen pH-Wert von 1 gestellt, die wäßrige Phase abgetrennt und die organische Phase zweimal mit Wasser gewaschen. Nach Trocknen der organischen Phase wurde der Essigsäureethylester im Vakuum entfernt und das Rohprodukt durch Filtration über Kieselgel mit dem Eluent Petrolether/Essigsäureethylester 2:1 gereinigt.

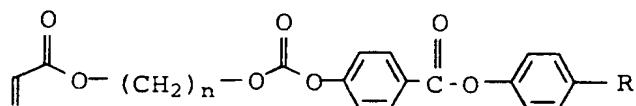
32

Die Einzelheiten zu den Versuchen sind der nachfolgenden Tabelle 2 zu entnehmen.

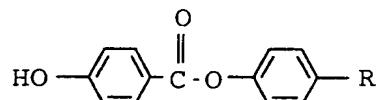
Tabelle 2

5	Bsp.	R	n	Phasenverhalten
	17	H	2	n.b.
10	18	H	4	cr 41 i
	19	H	6	n.b.
	20	CH ₃	2	n.b.
	21	CH ₃	4	n.b.
	22	CH ₃	6	n.b.

15 Ba) Herstellung der Verbindungen (Beispiele 23 bis 27)



20 0,25 mol der Verbindung



25 wurden in 182 ml Dimethylformamid und 47,6 g (0,375 mol) Dimethylcyclohexylamin gelöst und bei Raumtemperatur 0,303 mol des Chlorformiats



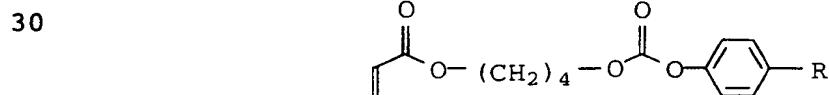
innerhalb von 30 Minuten hinzugetropft. Dann wurde 3,5 h bei 40°C und über Nacht bei Raumtemperatur nachgerührt. Nach Zugabe von Wasser wurde mit Essigsäureethylester verdünnt, mit konz. Salzsäure auf einen pH-Wert von 1 gestellt, die wäßrige Phase abgetrennt und die organische Phase zweimal mit Wasser gewaschen. Nach Trocknen der organischen Phase wurde der Essigsäureethylester im Vakuum entfernt und das Rohprodukt durch Filtration über Kieselgel mit dem Eluent Petrolether/Essigsäureethylester 2:1 gereinigt.

Die Einzelheiten zu den Versuchen sind der nachfolgenden Tabelle 3 zu entnehmen.

Tabelle 3

Bsp.	R	n	Phasenverhalten
23	OCH ₃	4	cr 51 i
5 24	CH ₃	4	cr 39 i
25	C ₈ H ₁₇	2	Öl
10 26	C ₈ H ₁₇	4	Öl
27	C ₉ H ₁₉	4	Öl
15 28	COCH ₃	4	cr 77 i
29	COC ₂ H ₅	4	cr 59 n 68 i
30	COC ₄ H ₉	4	cr 50-52 n 58-59 i
15 31	COOC ₂ H ₅	2	n.b.
32	COOC ₄ H ₉	4	cr 48 i
33	COOC ₆ H ₁₃	4	cr 30-32 i
34	COOC ₈ H ₁₇	4	cr 39-40 i
15 35	COOC ₈ H ₁₇	4	cr 38-40 i
20 36		4	cr 86 i
25 37		4	cr 60-62 i

Bb) Herstellung der Verbindungen (Beispiele 38 bis 40)



0,25 mol der Verbindung



wurden in 182 ml Dimethylformamid und 47,6 g (0,375 mol) 40 Dimethylcyclohexylamin gelöst und bei Raumtemperatur 62,5 g (0,303 mol) Acryloxybutyloxychlorformiat innerhalb von 30 Minuten zugetropft. Dann wurde 3,5 h bei 40°C und über Nacht bei Raumtemperatur nachgerührt. Nach Zugabe von Wasser wurde mit Essigsäureethylester verdünnt, mit konz. Salzsäure auf einen pH-Wert von 1 gestellt, die wässrige Phase abgetrennt und die organische Phase zweimal mit Wasser gewaschen. Nach Trocknen der organischen 45 Phase wurde der Essigsäureethylester im Vakuum entfernt und das

34

Rohprodukt durch Filtration über Kieselgel mit dem Eluent Petrolether/Essigsäureethylester 2:1 gereinigt.

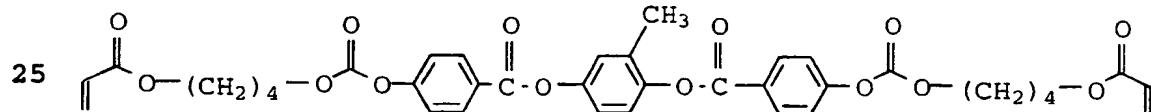
Die Einzelheiten zu den Versuchen sind in der nachstehenden 5 Tabelle 4 aufgeführt.

Tabelle 4

	Bsp.	R	Phasenverhalten
10	38	OCH ₃	Öl
15	39		Öl
20	40		Öl

Herstellvorschrift 3

Herstellung der Verbindung (Beispiel 6)

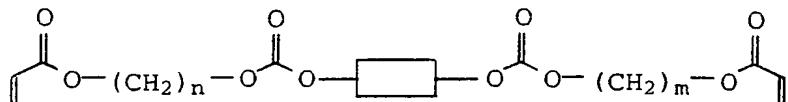


364 g (1,0 mol) 1,4-Bis[4'-hydroxybenzoyl]-2-methylbenzol und 303,5 g (2,2 mol) Kaliumcarbonat wurden in 1 Liter N-Methylpyrrolidon suspendiert und bei Raumtemperatur 495,6 g (2,4 mol) Acryloxybutyloxycarbonylchlorformiat innerhalb von 30 Minuten hinzugegeben. Es wurde 30 Minuten bei 40°C nachgerührt, dann 151,0 g (1 mol) Dimethylcyclohexylamin hinzugefügt und weitere 3 h bei 40°C nachgerührt. Anschließend wurden 2 Liter Toluol beigemengt und zweimal mit je 2 Liter Wasser ausgerührt. Nach Ablassen der wässrigen Phase wurden 2 Liter Wasser hinzugegeben und mit 128 g konz. Salzsäure auf einen pH-Wert von 1 eingestellt. Anschließend wurde wiederum zweimal mit je 2 Liter Wasser ausgerührt. Nach Abtrennen der wässrigen Phase wurden 85 mg Kerobit BHT und 85 mg Methoxyphenol zugegeben und das Toluol im Vakuum bei max. 40°C Badtemperatur abgedampft. Die Rohausbeute betrug 730,6 g. Nach Filtration über Kieselgel mit Petrolether/Essigsäureethylester als Eluent wurden 678,7 g (96 %) 1,4-Bis[4'-acryloxybutylbenzoyl]-2-methylbenzol erhalten (Phasenverhalten: cr 58 n 122 i).

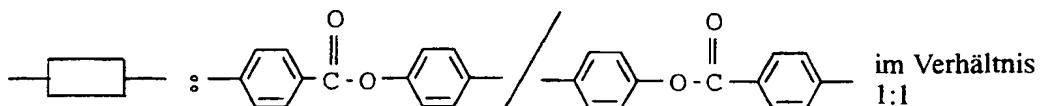
Herstellvorschrift 4

A) Selektive Herstellung der unsymmetrischen Verbindungen
(Beispiele 41 und 42)

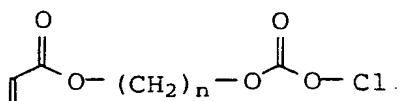
5



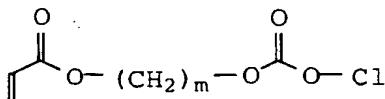
10



23 g (0,1 mol) 4-(4-Hydroxybenzoyloxy)-phenol wurden in 100 g Dimethylformamid gelöst und 1,2 g (0,01 mol) Dimethylcyclohexylamin hinzugefügt. Dann wurden 0,01 mol des Chlorformiats

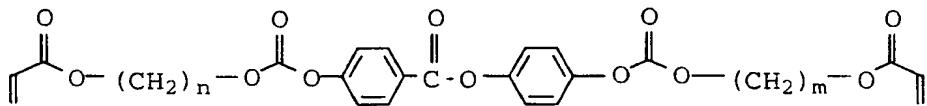


20 bei Raumtemperatur hinzugefügt. Es wurde 4 h bei 40°C nachgerührt und der Reaktionsansatz mit 200 ml Essigsäureethylester versetzt. Der ausgefallene Feststoff (überschüssiges 4-(4-Hydroxybenzoyloxy)-phenol) wurde abgesaugt und das Filtrat auf 80°C erhitzt. Nach Abdestillieren von ca. 180 ml Essigsäureethylester wurden zu 25 der Mutterlauge 0,01 mol des Chlorformiats



30 und weitere 1,2 g (0,01 mol) Dimethylcyclohexylamin hinzugegeben und 4 h bei 40°C nachgerührt. Die Reaktionsmischung wurde auf 200 ml Wasser gegossen und dreimal mit je 100 ml Essigsäureethylester extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Natriumsulfat getrocknet und nach Entfernen des Lösungsmittels 35 das Rohprodukt chromatographisch gereinigt. Man erhielt eine Mischung der beiden isomeren Diacrylate

40



und

45

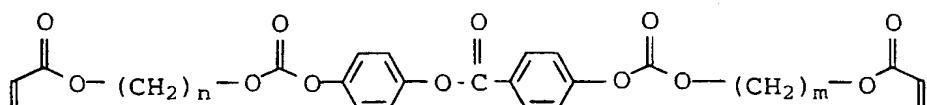
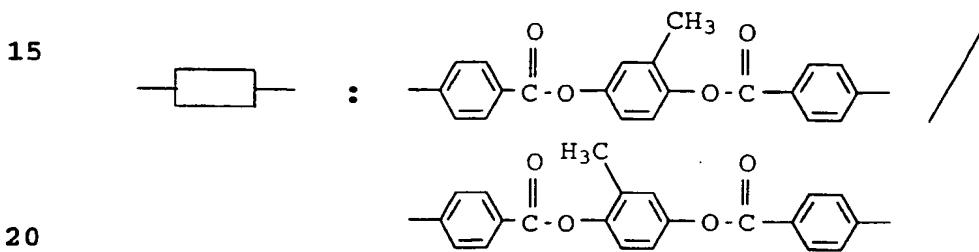
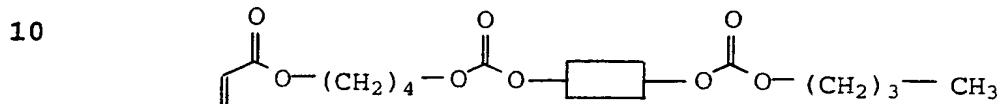


Tabelle 5 enthält die Einzelheiten zu den Versuchen.

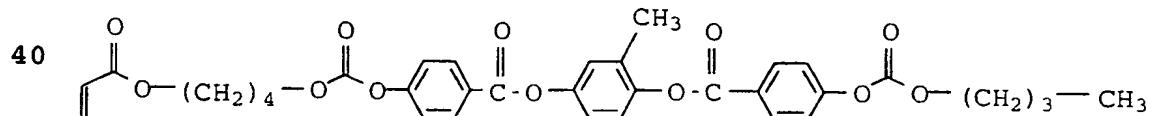
Tabelle 5

	Bsp.	n	m	Phasenverhalten
5	41	2	4	n.b.
	42	4	6	n.b.

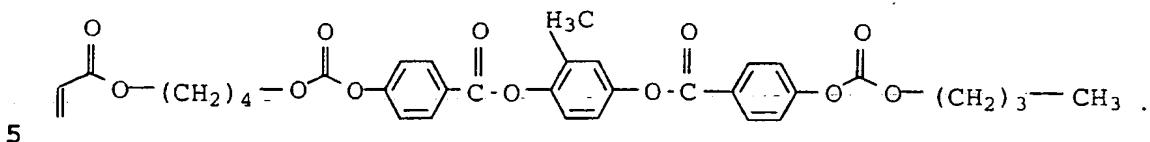
B) Selektive Herstellung der unsymmetrischen Verbindung
(Beispiel 43)



36,4 g (0,1 mol) 1,4-Bis[4'-hydroxybenzoyloxy]-2-methylbenzol wurden in 100 g Dimethylformamid gelöst und 1,2 g (0,01 mol) Dimethylcyclohexylamin hinzugefügt. Dann wurden 2,08 g (0,01 mol) 25 Acryloxybutyloxychlorformiat bei 15 bis 20°C hinzugefügt. Es wurde 4 h bei 40°C nachgerührt und der Reaktionsansatz mit 200 ml Essigsäureethylester versetzt. Der ausgefallene Feststoff wurde abgesaugt und das Filtrat auf 80°C erhitzt. Nach Abdestillation von ca. 180 ml Essigsäureethylester wurden zu der Mutterlauge 1,36 g 30 (0,01 mol) Butyloxychlorformiat und weitere 1,2 g (0,01 mol) Dimethylcyclohexylamin hinzugegeben und 4 h bei 40°C nachgerührt. Die Reaktionsmischung wurde auf 200 ml Wasser gegossen und dreimal mit je 100 ml Essigsäureethylester extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Natriumsulfat getrocknet und 35 nach Entfernen des Lösungsmittels das Rohprodukt chromatographisch gereinigt. Man erhielt 5,72 g (90 %) der beiden isomeren Monoacrylate



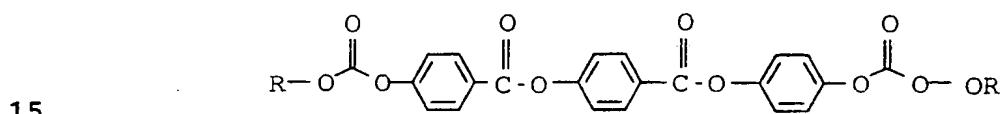
und



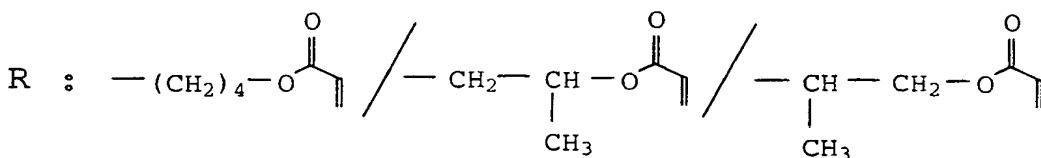
Phasenverhalten: n 134 i

Herstellvorschrift 5

10 Aa) Herstellung von statistischen Mischungen von Verbindungen
(Beispiele 44 bis 46)



20



in statistischer Verteilung

350 g (1,0 mol) 1,4-Bis[4'-hydroxybenzoyloxy-]benzol wurden in 728 ml Dimethylformamid eingetragen und 381 g (3 mol) Dimethyl-
25 cyclohexylamin hinzugefügt. Zwischen 0°C und 5°C wurde eine Mischung von 2,1 mol Acryloxybutyloxychlorformiat (Chlorformiat CF1) und 2-Acryloxy-2-methylethoxychlorformiat/2-Acryloxy-1-methylethoxychlorformiat (Chlorformiat CF2; die beiden isomeren Verbindungen fallen bei der Herstellung des Chlorformiats in 30 Mischung an, die relativen Anteile der 2- bzw. 1-Methylverbindung ließen sich nicht bestimmen) im Molverhältnis der Butyl- zur Mischung der isomeren Methylethylverbindungen von 70:30 bzw. 80:20 bzw. 90:10 innerhalb von 30 Minuten zugetropft. Die Reaktionsmischung wurde 3 h bei 40°C nachgerührt.

35

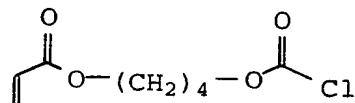
Der Reaktionsansatz wurde mit 2 Liter Toluol und 1 Liter Wasser verdünnt und mit 120 ml konzentrierter Salzsäure sauer gestellt. Nach Ablassen der wäßrigen Phase wurde zweimal mit je 500 ml Wasser neutral gewaschen. Nach Zugabe von 63,5 mg Kerobit® BHT, 40 63,5 mg Methoxyphenol und 126,8 mg Phenothiazin zur organischen Phase erfolgte die Abtrennung des Toluols durch Vakuumdestillation bei einer Badtemperatur von 40°C.

Die Versuchsergebnisse sind in nachfolgender Tabelle 6 zusammen-
45 gefaßt.

Tabelle 6

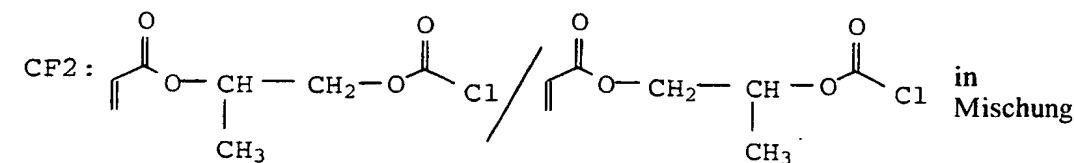
Bsp.	Molverhältnis CF1*) : CF2**) (Phasenverhalten
44	70:30	s 47 n 127-131 i
45	80:20	s 54 n 145 i
46	90:10	s 56-57 n 155-156 i

*) CF1:



10

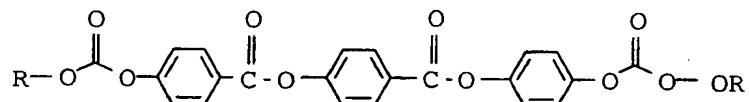
**) CF2:



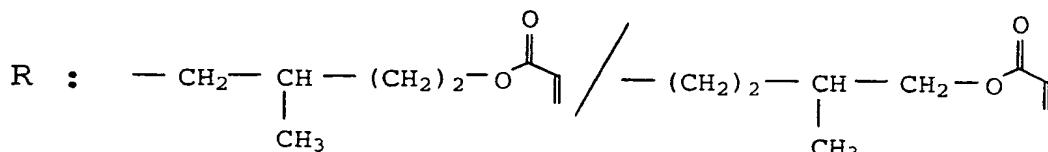
15

Ab) Analog zu Aa) wurde eine statistische Mischung von Verbindungen (Beispiel 47)

20



25

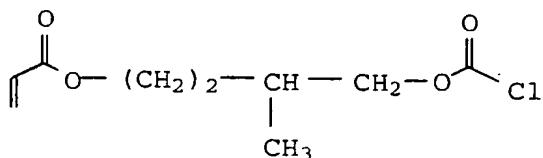


in statistischer Verteilung

30

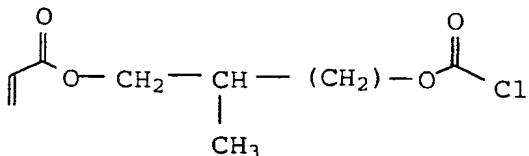
durch Umsetzung von 1,0 mol 1,4-Bis[4'-hydroxybenzoyloxy-]benzol mit 2,1 mol einer 1:1-Mischung der Chlorformate

35



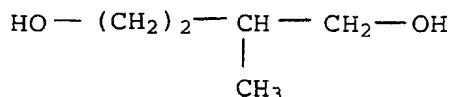
und

40



erhalten. Die Mischung der Chlorformate lässt sich herstellen durch Umsetzung des Diols

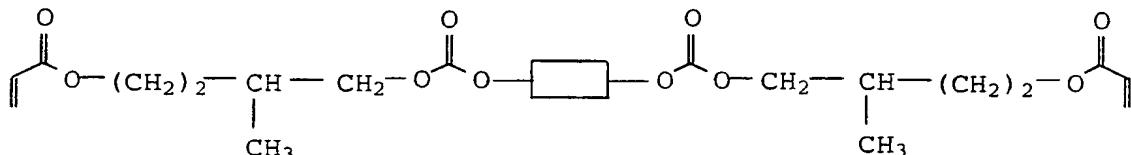
45



5 mit je einem Äquivalent Acrylsäurechlorid und Phosgen.

Eine Analyse der resultierenden Mischung der o.g. Verbindungen erfolgte nicht, doch wird man Anteile der beiden symmetrischen Verbindungen

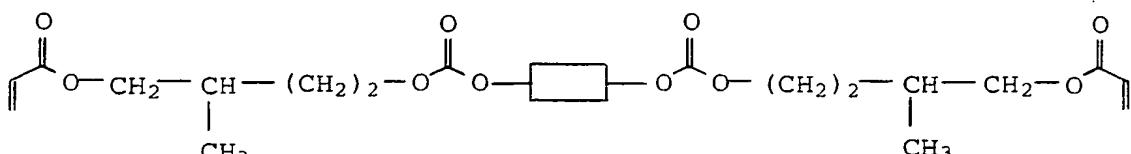
10



15

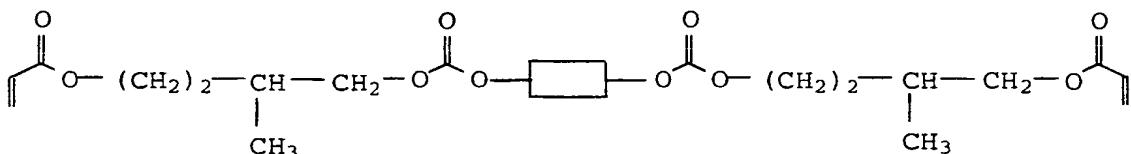
und

20

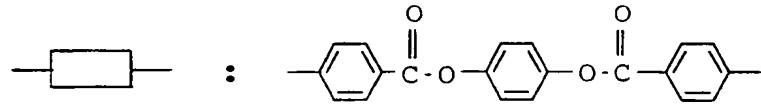


sowie der unsymmetrischen Verbindung

25



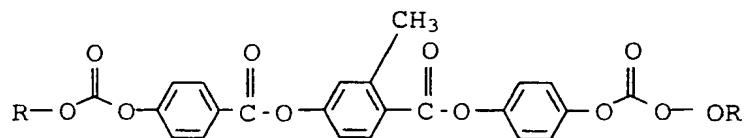
30



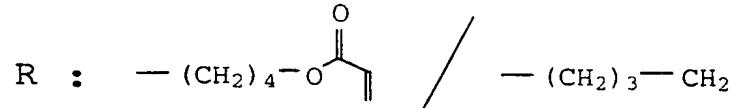
im Molverhältnis von (nahezu) 25:25:50 erwarten.

B) Herstellung von statistischen Mischungen von Verbindungen (Beispiele 48 und 49)

35



40



in statistischer Verteilung

45 364 g (1,0 mol) 1,4-Bis[4'-hydroxybenzoyloxy-]benzol wurde in 728 ml Dimethylformamid eingetragen und 381 g (3 mol) Dimethylcyclohexylamin hinzugefügt. Zwischen 0°C und 5°C wurde eine

40

Mischung von 2,1 mol Acryloxybutyloxychlorformiat (Chlorformiat CF1) und Butyloxy-chlorformiat (Chlorformiat CF3) im Molverhältnis von 50:50 bzw. 90:10 innerhalb von 30 Minuten zuge tropft. Die Reaktionslösung wurde 3 h bei 40°C nachgerührt.

5

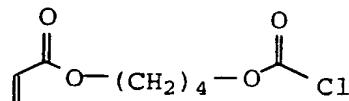
Der Reaktionsansatz wurde mit 2 Liter Toluol und 1 Liter Wasser verdünnt und mit 120 ml konzentrierter Salzsäure sauer gestellt. Nach Ablassen der wäßrigen Phase wurde zweimal mit je 500 ml Wasser neutral gewaschen. Nach Zugabe von 63,5 mg Kerobit® BHT, 10 63,5 mg Methoxyphenol und 126,8 mg Phenothiazin zur organischen Phase erfolgte die Abtrennung des Toluols durch Vakuumdestillation bei einer Badtemperatur von 40°C.

Die Versuchsergebnisse sind in nachfolgender Tabelle 7 zusammen- 15 gefaßt.

Tabelle 7

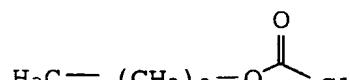
Bsp.	Molverhältnis CF1*):CF3**) (Phasenverhalten
20 48	50:50	cr 40-48 n 150-152 i
49	90:10	cr 38-48 n 109-113 i

*) CF1:



25

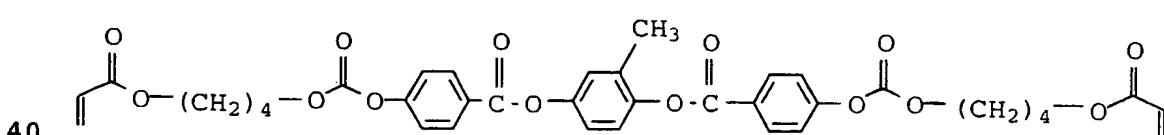
**) CF3:



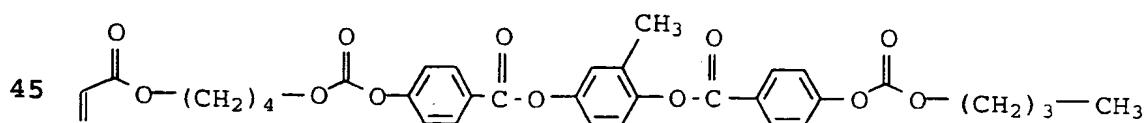
30

Die Mischungen der Beispiele 48 und 49 wurden chromatografisch analysiert. Dabei ergaben sich die in Tabelle 8 aufgeführten Molprozente der einzelnen Mischungskomponenten

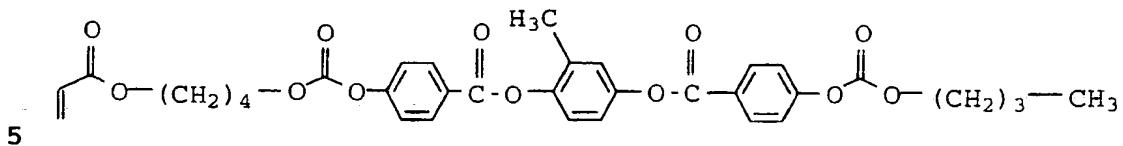
35 a) (entspricht einer erfindungsgemäßen Verbindung der Formel I)



b) (entspricht einer erfindungsgemäßen Verbindung der Formel II)

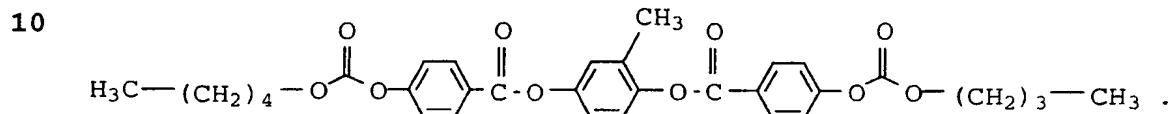


bzw.



im Verhältnis 1:1

c) (entspricht einer Verbindung der Formel III)



Als Vergleich sind zusätzlich die für die Komponenten a, b und c berechneten Molprozente in Tabelle 8 aufgelistet, wie sie sich aus den Molverhältnissen der eingesetzten Chlorformiate CF1 und CF3 ableiten lassen.

Tabelle 8

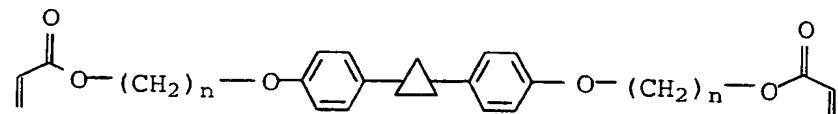
	Komponente (Mol-%)	Beispiel 48	Beispiel 49
a	bestimmt	28	78
	berechnet	25	81
b	bestimmt	48	20
	berechnet	50 (2·25)	18 (2·9)
c	bestimmt	24	2
	berechnet	25	2

30 Mischungen:

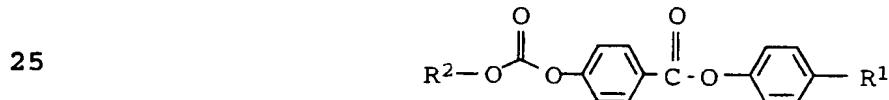
Die Zahlenwerte in den nachstehenden Tabellen verstehen sich als Gew.-% der aufgeführten Mischungskomponenten.

35 Eine Spaltenüberschrift "Bsp. 6" bzw. "Bsp. 49" bedeutet beispielsweise, daß ein in der entsprechenden Spalte genauer spezifizierter Anteil des Produkts aus dem Herstellbeispiel 6 bzw. einer statistischen Mischung aus dem Herstellbeispiel 49 eingesetzt wurde.

40 Bei den mit "Luc", "Irga" und "Daro" abgekürzten Mischungszusätzen handelt es sich um die kommerziell erhältlichen Photoinitiatoren Lucirin® TPO, Irgacure® 184 und Darocure® 1173. Die chemische Identität der unter den anderen Abkürzungen aufgeführten Zusätze ist wie folgt.



5	n	Chemical structure of a cyclopropane ring.	Abkürzungen
10	4		Bob ("Benzoyloxybenzol")
15	6		Isosor ("Isosorbid")
20	4		Etgly ("Ethylenglykol")
	4		Hexgly ("Hexamethyleneglykol")



	R ¹	R ²	Abkürzung
30	-OCH ₃	-C ₄ H ₉	Bumeox ("Butylmethoxy")
	-COOC ₂ H ₅		Vicoxet ("Vinylcarboxylethyl")
	-COOC ₄ H ₉		Vicoxbu ("Vinylcarboxylbutyl")
35	-COOC ₆ H ₁₃		Vicoxhe ("Vinylcarboxylhexyl")
	-OCH ₃		Vimeox ("Vinylmethoxy")
	-OCH ₃		Mevimeox ("Methylvinylmethoxy")
40	-COCH ₃		Vicame ("Vinylcarbonylmethyl")
	-COC ₂ H ₅		Vicaet ("Vinylcarbonylethyl")
	-COC ₄ H ₉		Vicabu ("Vinylcarbonylbutyl")
45	-C ₉ H ₁₉		Vinon ("Vinylnonyl")

Tabelle 9

Mischung	Bsp.2	Bsp.6	Bsp.18	Bob	Phasenverhalten
1	85.1			14.9	cr 31-64 n 130-138 i
2	68.2			31.8	cr 32-58 n 110-114 i
3	48.8			51.2	cr 32-42 n 89-95 i
4	38.0			62.0	cr 31-46 n 67-71 i
5	26.4			73.6	cr 32-48 n 70-74 i
6		85.4		14.6	cr 40-67 n 107-111 i
7		68.7		31.3	cr 40-54 n 91-96 i
8		49.3		50.7	cr 35-46 n 72-77 i
9	82.9		17.1		s 56-64 n 140-142 i
10	64.5		35.5		s 46-58 n 116-119 i
11	54.8		45.2		s 46-51 n 98-104 i
12	44.7		55.3		s 46-49 n 76-80 i

15 Tabelle 10

Mischung	Bsp.45	Bsp.23	Bsp.30	Isosor	Bumeox	Luc	Phasenverhalten
13	89.2	10.8					s 39-40 n 113-119 i
14	79.4	20.6					n 103-105 i
15	52.4	47.6					n 52-55 i
16	41.5	58.5					n 58-61 i
17	29.3	70.7					n 52-55 i
18	28.2	39.7	32.1				n 62-63 i
19	27.4	21.2	51.4				n 68-69 i
20	58.2			41.8			s 49-50 n 93-94 i
21	30.4	55.1		14.5			n 53-55 i
22	81.3	9.8		8.9			s 40-41 ch 85-93 i
23	74.5	19.3		6.2			ch 78 i
24	72.9	18.9		6.1	2.1		ch 68 i
25	72.0	18.6		9.4			ch 69-79 i; $\lambda(\perp)=546$ nm
26	72.0	18.7		7.3	2.0		ch 75 i
27	71.5	18.5		10.0			ch 75-80 i
28	70.2	18.2		9.2	2.4		ch 60 i; $\lambda(\perp)=563$ nm
29	69.8	18.1		9.7	2.4		ch 67-73 i; $\lambda(\perp)=527$ nm
30	38.4	54.1		7.5			ch 41-46 i
31	37.4	52.8		7.3	2.5		ch 31 i
32	94.4			5.6			s 48 ch 112-118 i
33	92.1			5.4	2.5		s 56 ch 113-118 i

Tabelle 11

Mischung	Bsp.48	Bsp.6	Bsp.18	Bsp.23	Isosor	Irga	Luc	Toluol	Phasenverhalten
5	34	72.2		27.8					n 116-119 i
	35	62.6		37.4					n 98-104 i
	36	52.7		47.3					n 93-98 i
	37	42.6		57.4					n 76-81 i
	38	57.9		34.7	7.4				ch 84-87 i
	39	55.7		33.3	7.1	3.9			rot-grün
10	40	55.0		32.9	8.3	3.8			grün-blau
	41	86.0			14.0				n 117-123 i
	42	69.7			30.3				n 98-102 i
	43	50.6			49.4				n 75-79 i
	44	45.2			54.8				n 70-73 i
	45	39.7			60.3				n 64 i
15	46	23.5			76.5				n 43-48 i
	47	45.3	25.1		29.6				n 100-104 i
	48	41.4	23.0		27.1	8.5			ch 78-87 i
	49	46.8			45.8	7.4			ch 55-67 i
	50	45.7			44.6	7.2	2.5		ch 47 i
	51	45.0			44.0	7.1	2.4	1.5	ch 48 i; $\lambda(\perp)=555$ nm; Fließviskosität: 3 Pa·s
20	52	43.3			49.2	7.5			ch 56-64 i; $\lambda(\perp)=539$ nm
	53	41.8			50.6	7.6			ch 53-60 i
	54	40.8			49.4	7.4	2.4		ch 42-51 i; $\lambda(\perp)=572$ nm

Tabelle 12

Mischung	Bsp.48	Bsp.23	Bsp.24	Bsp.38	Isosor	Bob	Luc	Phasenverhalten
25	55	87.6	5.1		7.3			n 109-115 i
	56	86.9	7.7		5.4			n 110-117 i
	57	62.7	28.6		8.7			n 72-76 i
	58	54.5	26.6		18.9			n 44-50 i
	59	52.4	38.5		9.1			n 60-66 i
	60	58.0	26.5		8.1	7.4		ch 49-55 i
30	61	44.5	43.5		4.4	7.6		ch 46-53 i
	62	43.4	42.4		4.3	7.5	2.4	ch 35 i
	63	82.7		17.3				n 114-119 i
	64	65.6		34.4				n 88-93 i
	65	46.2		53.8				n 59-65 i
	66	34.7		65.3				n 42-49 i
35	67	98.0			2.0			n 127-132 i
	68	84.8			15.2			n 81-95 i
	69	78.2			21.8			n 65-76 i; Fließviskosität: 3 Pa·s
	70	70.6			29.4			n 41-50 i; Fließviskosität: 1.3 Pa·s
	71	84.1				15.9		cr 31-54 n 120-130 i
	72	66.4				33.6		cr 31-61 n 100-109 i
40	73	46.0				54.0		cr 31-69 n 80-84 i
	74	24.8				75.2		cr 50 n 67-72 i

Tabelle 13

Mischung	Bsp. 49	Bsp. 23	Bsp. 38	Bsp. 43	Isosor	Daro	Luc	Toluol	Xylol	Phasenverhalten
5	75	88.9	10.1							n 97–99 i; Fließviskosität: 9 Pa·s
	76	70.4	29.6							n 79–83 i; Fließviskosität: 5 Pa·s
	77	50.0	50.0							n 60–62 i; Fließviskosität: 3 Pa·s
	78	24.3	75.7							n 36–42 i; Fließviskosität: 2 Pa·s
10	79	73.7	15.4	10.9						n 59–64 i
	80	73.2	20.2	6.6						n 65–70 i
	81	72.1	22.6	5.3						n 68–72 i
	82	66.5	27.7		5.8					ch 67–72 i; rot–grün
	83	65.7	27.3		7.0					ch 63–69 i; rot–grün
	84	65.9	27.4		6.7					ch 65 i
	85	64.6	26.9		9.5					ch 57 i
	86	47.9	44.8		7.3					ch 46–54 i
15	87	63.0	26.2		6.4		2.4		2.0	ch 57 i; $\lambda(\perp)=704$ nm
	88	61.2	25.5		8.0		2.4	2.9		ch 50 i; $\lambda(\perp)=533$ nm; Fließviskosität: 3 Pa·s
	89	61.3	25.5		8.0	3.7		1.5		ch 42 i; $\lambda(\perp)=533$ nm; Fließviskosität: 3 Pa·s
	90	60.8	25.3		3.5	8.0	2.4			ch 44 i

Tabelle 14

Mischung	Bsp.49	Bsp.24	Bsp.28	Bsp.29	Bsp.31	Bsp.32	Bsp.33	Phasenverhalten
25	91	86.7	13.3					n 95–99 i
	92	71.4	28.6					n 75–80 i
	93	52.6	47.3					n 54–76 i
	94	29.4	70.6					n 29–32 i
30	95	86.2		13.8				n 106–121 i
	96	69.0		31.0				n 92–106 i
	97	49.7		50.3				cr 52 n 77–92 i
	98	85.2			14.8			n 106–119 i
	99	77.6			22.4			n 99–104 i; Fließviskosität: 10.6 Pa·s
35	100	68.3			31.7			n 98–112 i
	101	58.1			41.9			n 85–87 i; Fließviskosität: 10.6 Pa·s
	102	48.9			51.1			n 88–101 i
	103	37.2			62.8			n 72–75 i
	104	84.3				15.7		n 102–104 i
	105	63.6				36.4		n 69–72 i
	106	40.7				59.3		n 34–55 i
	107	78.7				21.3		n 98–103 i
	108	66.6				33.4		n 79–83 i
	109	77.6					22.4	n 88–91 i
40	110	59.5					40.5	n 59–63 i

Tabelle 15

Mischung	Bsp. 49	Bsp. 34	Bsp. 35	Bsp. 36	Bsp. 37	Bsp. 38	Bsp. 39	Bsp. 40	Phasenverhalten
5	111	81.2	19.8						n 91–93 i
	112	65.6	34.4						n 69–73 i
	113	40.9	59.1						n 36–38 i
	114	80.8		19.2					n 89–92 i
	115	58.3		41.2					n 55–61 i
10	116	79.8			20.2				n 103–106 i; Fließviskosität: 15.7 Pa·s
	117	73.7			26.3				n 87–90 i; Fließviskosität: 11.7 Pa·s
	118	50.8			49.2				n 67–69 i; Fließviskosität: 10.6 Pa·s
	119	81.1				18.9			n 97–100 i
15	120	59.0				41.0			n 74–77 i
	121	40.4				59.6			n 53–57 i
	122	95.8					4.2		n 96–99 i
	123	75.2					24.8		n 34–43 i; Fließviskosität: 1.3 Pa·s
	124	79.1						20.9	n 68–70 i
20	125	76.2							23.8 n 59–65 i

Tabelle 16

Mischung	Bsp. 49	Etgly	Hexgly	Vicoret	Vicobu	Vicohex	Vimeox	Phasenverhalten
25	126	82.8	17.2					n 75–81 i
	127	77.3		22.7				n 67–73 i
	128	80.0			20.0			n 109–111 i
	129	75.0			25.0			n 91–93 i
	130	59.3			40.7			n 97–100 i
30	131	57.4			42.6			n 69–72 i
	132	47.7			52.3			n 92–95 i
	133	43.6			56.4			n 56–59 i
	134	80.8				19.2		n 101–103 i
35	135	59.3				40.7		n 79–82 i
	136	38.0				62.0		n 56–58 i
	137	79.5					20.5	n 99–101 i
	138	59.9					40.1	n 68–71 i
	139	89.4						10.6 n 112–115 i
40	140	76.0						24.0 n 108–119 i
	141	58.4						41.6 cr 57 n 105–117 i

Tabelle 17

Mischung	Bsp.49	Mevimeox	Vicame	Vicaet	Vicabu	Vinon	Phasenverhalten
5	142	89.0	11.0				n 111-124 i
	143	75.1	24.9				n 103-115 i
	144	57.3	42.7				cr 55 n 91-102 i
	145	89.0		11.0			n 115-133 i
	146	75.3		24.7			n 119-132 i
	147	57.6		42.4			n 118-131 i
10	148	88.6			11.4		n 120-130 i
	149	74.5			25.5		n 123-131 i
	150	56.5			43.5		n 130-135 i
	151	88.7				11.3	n 114-126 i
	152	74.6				25.4	n 110-121 i
	153	56.6				43.4	cr 58 n 111-119 i
	154	86.5				13.5	n 82-106 i

15

20

25

30

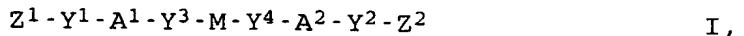
35

40

45

Patentansprüche

1. Polymerisierbare flüssigkristalline Verbindungen der allgemeinen Formel I



in der die Variablen folgende Bedeutung haben:

- 10 Z^1, Z^2 Reste mit reaktiven Gruppen, über die eine Polymerisation herbeigeführt werden kann,
- 15 $Y^1 - Y^4$ chemische Einfachbindung, Sauerstoff, Schwefel, -O-CO-, -CO-O-, -O-CO-O-, -CO-NR-, -NR-CO-, -O-CO-NR-, -NR-CO-O- oder -NR-CO-NR-, wobei mindestens eine der Gruppen Y^3 und Y^4 -O-CO-O-, -O-CO-NR-, -NR-CO-O oder -NR-CO-NR- bedeutet,
- 20 A^1, A^2 Spacer mit 2 bis 30 C-Atomen, in welchen die Kohlenstoffkette durch Sauerstoff in Etherfunktion, Schwefel in Thioetherfunktion oder durch nicht-benachbarte Imino- oder C_1-C_4 -Alkyliminogruppen unterbrochen sein kann,
- 25 M eine mesogene Gruppe,
- R C_1-C_4 -Alkyl.

- 30 2. Polymerisierbare flüssigkristalline Verbindungen nach Anspruch 1, in denen mindestens eine der Gruppen Y^3 und Y^4 -O-CO-O- bedeutet.
- 35 3. Polymerisierbare flüssigkristalline Verbindungen nach Anspruch 1 oder 2, in denen die mesogene Gruppe M für eine Gruppe der Formel Ia



- 40 steht, in der die Variablen folgende Bedeutung haben:

- T zweiwertige gesättigte oder ungesättigte iso- oder heterocyclische Reste,

49

Y⁵ Reste der Definition von Y¹ - Y⁴ oder -O-CH₂- ,
-CH₂-O- , -CH=N- , -N=CH- oder -N=N- ,

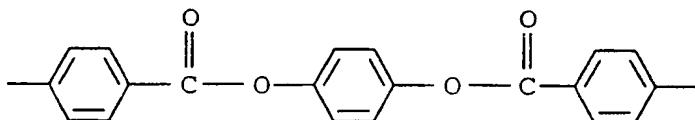
r 0, 1, 2 oder 3,

5

wobei die Reste T und Y⁵ im Falle r > 0 gleich oder verschieden sein können.

4. Polymerisierbare flüssigkristalline Verbindungen nach den
10 Ansprüchen 1 bis 3, in denen die mesogene Gruppe M eine
Gruppe der folgenden Formeln

15



20

bedeutet, wobei jeder Ring bis zu drei gleiche oder verschiedene Substituenten aus der folgenden Gruppe tragen kann:

25 C₁-C₂₀-Alkyl, C₁-C₂₀-Alkoxy, C₁-C₂₀-Alkoxy carbonyl, C₁-C₂₀-Mono-alkylaminocarbonyl, C₁-C₂₀-Alkylcarbonyl, C₁-C₂₀-Alkyl-carbonyloxy, C₁-C₂₀-Alkylcarbonylamino, Formyl, Halogen, Cyan, Hydroxy und Nitro.

5. Polymerisierbare flüssigkristalline Verbindungen nach den
30 Ansprüchen 1 bis 4, in denen die Restepaare Z¹ und Z², Y¹ und Y², Y³ und Y⁴ sowie A¹ und A² jeweils gleich sind.

6. Flüssigkristallzusammensetzungen, enthaltend

35 a) mindestens eine Verbindung gemäß den Ansprüchen 1 bis 5
ggf. in Mischung mit

b) einer oder mehreren Verbindungen der allgemeinen
Formel II

40

Z³-Y⁶-A³-Y⁷-M-Y⁸-P¹

II,

in der die Variablen folgende Bedeutung haben:

45 Z³ Reste mit reaktiven Gruppen, über die eine Polymerisation herbeigeführt werden kann,

50

5 Y^6 - Y^8 chemische Einfachbindung, Sauerstoff, Schwefel, -O-CO-, -CO-O-, -O-CO-O-, -CO-NR-, -NR-CO-, -O-CO-NR-, -NR-CO-O- oder -NR-CO-NR-, wobei mindestens eine der Gruppen Y^7 und Y^8 -O-CO-O-, -O-CO-NR-, -NR-CO-O oder -NR-CO-NR- bedeutet,

10 A^3 Spacer mit 2 bis 30 C-Atomen, in welchen die Kohlenstoffkette durch Sauerstoff in Etherfunktion, Schwefel in Thioetherfunktion oder durch nichtbenachbarte Imino- oder C_1 - C_4 -Alkyl-iminogruppen unterbrochen sein kann,

15 P^1 Reste, ausgewählt aus der Gruppe Wasserstoff, C_1 - C_{30} -Alkyl, C_1 - C_{30} -Acyl, C_3 - C_8 -Cycloalkyl ggf. substituiert durch ein bis drei C_1 - C_6 -Alkyl und wobei die Kohlenstoffkette der Alkyl-, Acyl- und Cycloalkylreste durch Sauerstoff in Etherfunktion, Schwefel in Tioetherfunktion oder durch nichtbenachbarte Imino- oder C_1 - C_4 -Alkyl-iminogruppen unterbrochen sein kann,

20

und/oder

25 c) einer oder mehreren Verbindungen der allgemeinen Formel III

P^2 - Y^9 - M - Y^{10} - P^3 III,

in der die Variablen folgende Bedeutung haben:

30 P^2, P^3 Reste, ausgewählt aus der Gruppe Wasserstoff, C_1 - C_{30} -Alkyl, C_1 - C_{30} -Acyl, C_3 - C_8 -Cycloalkyl ggf. substituiert durch ein bis drei C_1 - C_6 -Alkyl und wobei die Kohlenstoffkette der Alkyl-, Acyl- und Cycloalkylreste durch Sauerstoff in Etherfunktion, Schwefel in Tioetherfunktion oder durch nichtbenachbarte Imino- oder C_1 - C_4 -Alkyl-iminogruppen unterbrochen sein kann,

40 Y^9, Y^{10} chemische Einfachbindung, Sauerstoff, Schwefel, -O-CO-, -CO-O-, -O-CO-O-, -CO-NR-, -NR-CO-, -O-CO-NR-, -NR-CO-O- oder -NR-CO-NR-, wobei mindestens eine der Gruppen Y^9 und Y^{10} -O-CO-O-, -O-CO-NR-, -NR-CO-O oder -NR-CO-NR- bedeutet,

45 M eine mesogene Gruppe,

wobei die mesogenen Gruppen M der Formeln I, II und III gleich oder verschieden voneinander sein können.

7. Flüssigkristalline-Verbindungen der Formel II

5

$Z^3 \cdot Y^6 \cdot A^3 \cdot Y^7 \cdot M \cdot Y^8 \cdot P^1$

II,

in der die Variablen folgende Bedeutung haben:

- 10 Z^3 Reste mit reaktiven Gruppen, über die eine Polymerisation herbeigeführt werden kann,
- 15 $Y^6 - Y^8$ chemische Einfachbindung, Sauerstoff, Schwefel, -O-CO-, -CO-O-, -O-CO-O-, -CO-NR-, -NR-CO-, -O-CO-NR-, -NR-CO-O- oder -NR-CO-NR-, wobei mindestens eine der Gruppen Y^7 und Y^8 -O-CO-O-, -O-CO-NR-, -NR-CO-O oder -NR-CO-NR- bedeutet,
- 20 A^3 Spacer mit 2 bis 30 C-Atomen, in welchen die Kohlenstoffkette durch Sauerstoff in Etherfunktion, Schwefel in Thioetherfunktion oder durch nichtbenachbarte Imino- oder C_1-C_4 -Alkyliminogruppen unterbrochen sein kann,
- 25 P^1 Reste, ausgewählt aus der Gruppe Wasserstoff, C_1-C_{30} -Alkyl, C_1-C_{30} -Acyl, C_3-C_8 -Cycloalkyl ggf. substituiert durch ein bis drei C_1-C_6 -Alkyl und wobei die Kohlenstoffkette der Alkyl-, Acyl- und Cycloalkylreste durch Sauerstoff in Etherfunktion, Schwefel in Thioetherfunktion oder durch nichtbenachbarte Imino- oder C_1-C_4 -Alkyliminogruppen unterbrochen sein kann.

30 8. Flüssigkristallzusammensetzung, enthaltend eine oder mehrere der Verbindungen der Formeln I, II und III gemäß den Ansprüchen 1 bis 6 und eine oder mehrere chirale Verbindungen.

35 9. Flüssigkristallzusammensetzung gemäß Anspruch 6, enthaltend die Komponenten a), b) und c) in einem molaren Anteil an der Gesamtmenge der besagten Komponenten von

- 40 a) 1 bis 98 mol-%,
b) 1 bis 98 mol-%,
c) 0,01 bis 90 mol-%,

45 mit der Maßgabe, daß die Summe der mol-% der Komponenten 100 mol-% ergibt.

52

10. Flüssigkristallzusammensetzung gemäß Anspruch 8, enthaltend die Komponenten a), b) und c) in einem Anteil von 60 bis 99,999 Gew.-% und die chirale Verbindung oder die chiralen Verbindungen in einem Anteil von 0,001 bis 40 Gew.-%, jeweils

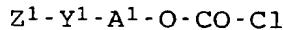
5 bezogen auf die Gesamtmenge der Komponenten a), b) und c), sowie der chiralen Verbindungen oder den chiralen Verbindungen, mit der Maßgabe, daß die Summe der Gew.-% der Verbindungen 100 Gew.-% ergibt.

10 11. Flüssigkristallzusammensetzung, enthaltend 10 bis 100 Gew.-% der polymerisierbaren flüssigkristallinen Verbindungen I, I und II und/oder III gemäß den Ansprüchen 1 bis 7, 0 bis 90 Gew.-% weiterer Monomerer und 0 bis 50 Gew.-% einer oder mehrerer chiraler Verbindungen, jeweils bezogen auf das

15 Gesamtgewicht der Flüssigkristallzusammensetzung.

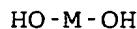
12. Verfahren zur Herstellung von polymerisierbaren flüssigkristallinen Verbindungen der Formel I aus Anspruch 1, in welchen beide Variablen Y^3 und Y^4 zugleich $-O-CO-O-$ sind, oder

20 Mischungen aus diesen Verbindungen, dadurch gekennzeichnet, daß man ein oder mehrere Chlorformiate der Formel IVa



IVa

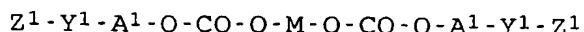
25 mit einem oder mehreren Mesogendiolen der Formel V



V

zur symmetrischen Verbindung der Formel Ia

30

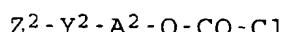


Ia

oder in einem ersten Schritt ein Chlorformiat der Formel IVa sowie in einem zweiten Schritt ein Chlorformiat der

35

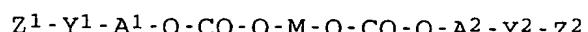
Formel IVb



IVb

mit einem Mesogendiol der Formel V zur unsymmetrischen Verbindung Ib

40

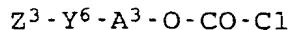


Ib

umgesetzt.

45

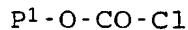
13. Verfahren zur Herstellung von flüssigkristallinen Verbindungen der Formel II aus Anspruch 6 bzw. 7, in welchen beide Variablen Y⁷ und Y⁸ zugleich -O-CO-O- sind, oder Mischungen aus diesen Verbindungen, dadurch gekennzeichnet, daß man in einem ersten Schritt ein Chlorformiat der Formel IVC



IVC

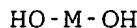
bzw. ein Chlorformiat der Formel VI

10



VI

15 und in einem zweiten Schritt ein Chlorformiat der Formel VI bzw. ein Chlorformiat der Formel IVC mit einem oder mehreren Mesogendiolen der Formel V



V

umsetzt.

20

14. Verfahren nach den Ansprüchen 9 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß man die Umsetzung in Gegenwart einer organischen und/oder anorganischen Base durchführt.

25

15. Verfahren zur Erzeugung von Beschichtungen mit flüssigkristallinem Ordnungszustand, dadurch gekennzeichnet, daß man eine oder mehrere flüssigkristalline Verbindungen gemäß den Ansprüchen 1 bis 5 oder Flüssigkristallzusammensetzungen gemäß Anspruch 6 und gewünschtenfalls weitere polymerisierbare Verbindungen und chirale Verbindungen auf ein Substrat aufbringt, in an sich bekannter Weise eine flüssigkristalline Orientierung herbeiführt und dann die auf das Substrat aufgebrachten Verbindungen polymerisiert.

35

16. Beschichtete Gegenstände, erhältlich nach dem Verfahren gemäß Anspruch 15.

40

17. Verwendung der polymerisierbaren flüssigkristallinen Verbindungen gemäß den Ansprüchen 1 bis 5 sowie der Flüssigkristallzusammensetzungen gemäß den Ansprüchen 6 und 8 bis 11 für die Herstellung optischer Anzeigegeräte.

45

18. Verwendung von Flüssigkristallzusammensetzungen gemäß den Ansprüchen 8, 10 und 11 als cholesterisch flüssigkristalline Farbmittel.

54

19. Cholesterisch flüssigkristalline Farbmittel, enthaltend Flüssigkristallzusammensetzungen gemäß den Ansprüchen 8, 10 und 11.

5 20. Pigmente, dadurch erhältlich, daß man Flüssigkristallzusammensetzungen gemäß den Ansprüchen 8, 10 und 11 der Polymerisation unterwirft und die polymere Masse danach auf Pigment-Teilchengröße zerkleinert.

10

15

20

25

30

35

40

45

INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation 6: C07C 69/96, C09K 19/20, 19/38, C09D 5/00		A3	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 97/00600 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 9. Januar 1997 (09.01.97)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP96/03756 (22) Internationales Anmeldedatum: 26. August 1996 (26.08.96)		(81) Bestimmungsstaaten: CA, JP, KR, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).	
(30) Prioritätsdaten: 195 32 408.0 1. September 1995 (01.09.95) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-67056 Ludwigshafen (DE).		Veröffentlicht <i>Vor Ablauf der nach Artikel 21 Absatz 2(a) zugelassenen Frist auf Antrag des Anmelders.</i> <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i> <i>Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i>	
(72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): MEYER, Frank [DE/DE]; Karlstrasse 13, D-67063 Ludwigshafen (DE). SIEMENSMEYER, Karl [DE/DE]; Erich-Heckel-Strasse 1, D-67227 Frankenthal (DE). ETZBACH, Karl-Heinz [DE/DE]; Jean-Ganss-Strasse 46, D-67227 Frankenthal (DE). SCHUHMACHER, Peter [DE/DE]; Waldparkdamm 6, D-68163 Mannheim (DE). (74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGESELLSCHAFT; D-67056 Ludwigshafen (DE).		(88) Veröffentlichungsdatum des internationalen Recherchenberichts: 27. Februar 1997 (27.02.97)	
<p>(54) Title: POLYMERIZABLE LIQUID-CRYSTALLINE COMPOUNDS</p> <p>(54) Bezeichnung: POLYMERISIERBARE FLÜSSIGKRISTALLINE VERBINDUNGEN</p> <p>(57) Abstract</p> <p>The invention concerns polymerizable liquid-crystalline compounds of the general formula (I) $Z^1-Y^1-A^1-Y^3-M-Y^4-A^2-Y^2-Z^2$ in which the variables have the following meanings: Z^1, Z^2 are radicals with reactive groups which can bring about polymerization; $Y^1 - Y^4$ are a chemical single bond, oxygen, sulphur, -O-CO-, -CO-O-, -O-CO-O-, -CO-NR-, -NR-CO-, -O-CO-NR-, -NR-CO-O- or -NR-CO-NR-, at least one of the groups Y^3 and Y^4 meaning -O-CO-O-, -O-CO-NR-, -NR-CO-O- or -NR-CO-NR-; A^1, A^2 are C_2-C_{30} spacers in which the carbon chain can be interrupted by oxygen in the ether function, sulphur in the thioetherfunction or by non-adjacent imino or C_1-C_4 alkylimino groups; M is a mesogenic group; and R is C_1-C_4 alkyl. The compounds and compositions containing them are distinguished by advantageous liquid-crystalline phase temperature ranges and can be used in optical display units and cholesteric liquid-crystalline colouring agents.</p> <p>(57) Zusammenfassung</p> <p>Polymerisierbare flüssigkristalline Verbindungen der allgemeinen Formel (I): $Z^1-Y^1-A^1-Y^3-M-Y^4-A^2-Y^2-Z^2$, in der die Variablen folgende Bedeutung haben: Z^1, Z^2 Reste mit reaktiven Gruppen, über die eine Polymerisation herbeigeführt werden kann, $Y^1 - Y^4$ chemische Einfachbindung, Sauerstoff, Schwefel, -O-CO-, -CO-O-, -O-CO-O-, -CO-NR-, -NR-CO-, -O-CO-NR-, -NR-CO-O- oder -NR-CO-NR-, wobei mindestens eine der Gruppen Y^3 und Y^4 -O-CO-O-, -O-CO-NR-, -NR-CO-O- oder -NR-CO-NR- bedeutet. A^1, A^2 Spacer mit 2 bis 30 C-Atomen, in welchen die Kohlenstoffkette durch Sauerstoff in Etherfunktion, Schwefel in Thioetherfunktion oder durch nichtbenachbarte Imino- oder C_1-C_4-Alkyliminogruppen unterbrochen sein kann, M eine mesogene Gruppe, R C_1-C_4-Alkyl. Die Verbindungen und Zusammensetzungen, welche diese enthalten, zeichnen sich durch günstige flüssigkristalline Phasenbereiche aus und können in optischen Anzeigegeräten und in cholesterisch flüssigkristallinen Farbmitteln verwendet werden.</p>			

FOR THE PURPOSES OF INFORMATION ONLY

Codes used to identify States party to the PCT on the front pages of pamphlets publishing international applications under the PCT.

AM	Armenia	GB	United Kingdom	MW	Malawi
AT	Austria	GE	Georgia	MX	Mexico
AU	Australia	GN	Guinea	NE	Niger
BB	Barbados	GR	Greece	NL	Netherlands
BE	Belgium	HU	Hungary	NO	Norway
BF	Burkina Faso	IE	Ireland	NZ	New Zealand
BG	Bulgaria	IT	Italy	PL	Poland
BJ	Benin	JP	Japan	PT	Portugal
BR	Brazil	KE	Kenya	RO	Romania
BY	Belarus	KG	Kyrgyzstan	RU	Russian Federation
CA	Canada	KP	Democratic People's Republic of Korea	SD	Sudan
CF	Central African Republic	KR	Republic of Korea	SE	Sweden
CG	Congo	KZ	Kazakhstan	SG	Singapore
CH	Switzerland	LI	Liechtenstein	SI	Slovenia
CI	Côte d'Ivoire	LK	Sri Lanka	SK	Slovakia
CM	Cameroon	LR	Liberia	SN	Senegal
CN	China	LT	Lithuania	SZ	Swaziland
CS	Czechoslovakia	LU	Luxembourg	TD	Chad
CZ	Czech Republic	LV	Latvia	TG	Togo
DE	Germany	MC	Monaco	TJ	Tajikistan
DK	Denmark	MD	Republic of Moldova	TT	Trinidad and Tobago
EE	Estonia	MG	Madagascar	UA	Ukraine
ES	Spain	ML	Mali	UG	Uganda
FI	Finland	MN	Mongolia	US	United States of America
FR	France	MR	Mauritania	UZ	Uzbekistan
GA	Gabon			VN	Viet Nam

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int. Application No
PCT/ 96/03756

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 IPC 6 C07C69/96 C09K19/20 C09K19/38 C09D5/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
 IPC 6 C09K C07C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	FR,A,2 609 999 (PPG INDUSREIES) 29 July 1988 see page 1, line 4 - line 34 ---	7
A	EP,A,0 643 121 (PHILIPS ELECTRONICS) 15 March 1995 see claims; figure 2 ---	1,3,4,6
A,P	DE,A,44 08 170 (BASF AG) 14 September 1995 cited in the application see the whole document ---	1,3,4
A	DE,A,44 05 316 (BASF AG) 24 August 1995 see the whole document ---	1,3
A	DE,A,42 26 994 (SIEMENS AG) 17 February 1994 see the whole document ---	1,3,4
		-/-

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *&* document member of the same patent family

1

Date of the actual completion of the international search 17 December 1996	Date of mailing of the international search report 14.01.97
---	--

Name and mailing address of the ISA
 European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
 Fax: (+ 31-70) 340-3016

Authorized officer

Puetz, C

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int'l Application No

CT/EP 96/03756

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO,A,94 08268 (MERCK PATENT GMBH) 14 April 1994 see examples 1-8 -----	1,3

1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information for patent family members

Inte Application No
PCT/ 96/03756

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)			Publication date
FR-A-2609999	29-07-88	NONE			
EP-A-643121	15-03-95	BE-A- JP-A-	1007485 7168148	11-07-95 04-07-95	
DE-A-4408170	14-09-95	WO-A-	9524455	14-09-95	
DE-A-4405316	24-08-95	WO-A-	9522586	24-08-95	
DE-A-4226994	17-02-94	NONE			
WO-A-9408268	14-04-94	EP-A- JP-T- US-A-	0615630 7501850 5543075	21-09-94 23-02-95 06-08-96	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

nationales Aktenzeichen

PCT/EP 96/03756

A. Klassifizierung des Anmeldungsgegenstandes
 IPK 6 C07C69/96 C09K19/20 C09K19/38 C09D5/00

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
 IPK 6 C09K C07C

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	FR,A,2 609 999 (PPG INDUSREIES) 29.Juli 1988 siehe Seite 1, Zeile 4 - Zeile 34	7
A	EP,A,0 643 121 (PHILIPS ELECTRONICS) 15.März 1995 siehe Ansprüche; Abbildung 2	1,3,4,6
A,P	DE,A,44 08 170 (BASF AG) 14.September 1995 in der Anmeldung erwähnt siehe das ganze Dokument	1,3,4
A	DE,A,44 05 316 (BASF AG) 24.August 1995 siehe das ganze Dokument	1,3
A	DE,A,42 26 994 (SIEMENS AG) 17.Februar 1994 siehe das ganze Dokument	1,3,4
		-/-

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

- * Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
- *'A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- *'E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- *'L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- *'O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- *'P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

- *'T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
- *'X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden
- *'Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
- *'&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

1

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
17.Dezember 1996	14.01.97
Name und Postanschrift der internationale Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax (+ 31-70) 340-3016	Bevollmächtigter Bediensteter Puettz, C

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Inter. Aktenzeichen
PCT/ 96/03756

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	WO,A,94 08268 (MERCK PATENT GMBH) 14.April 1994 siehe Beispiele 1-8 -----	1,3

1

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

nationales Aktenzeichen

/EP 96/03756

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie			Datum der Veröffentlichung
FR-A-2609999	29-07-88	KEINE			
EP-A-643121	15-03-95	BE-A- JP-A-	1007485 7168148	11-07-95 04-07-95	
DE-A-4408170	14-09-95	WO-A-	9524455	14-09-95	
DE-A-4405316	24-08-95	WO-A-	9522586	24-08-95	
DE-A-4226994	17-02-94	KEINE			
WO-A-9408268	14-04-94	EP-A- JP-T- US-A-	0615630 7501850 5543075	21-09-94 23-02-95 06-08-96	